

Пролетарии всех стран, соединяйтесь!

Р. С. Ф. С. Р.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ В. С. Н. Х.

Б. Серия 3. ИНЖЕНЕРНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ БИБЛИОТЕКА. № VII—2.

М. М. КАЦНЕЛЬСОН.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ХИМИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ДЛЯ
ХИМИКОВ, МЕДИКОВ и ФАРМАЦЕВТОВ.

2-е издание.

ПОД РЕДАКЦИЕЙ И С ПРЕДИСЛОВИЕМ
ПРОФ. А. Е. ЧИЧИБАБИНА.

С приложением описания приготовления некоторых
фитохимических препаратов и с 69-ю рисунками в тексте.



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО.
МОСКВА — 1923.

На
памяти
дорогого
офицера
1870/71

Посвящается памяти

дорогого друга

Каула Борисовича

Каунельсона.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ.

Настоящий момент, переживаемый Россией, в острой и для всех очевидной форме показал настоятельную необходимость в обеспечении страны медикаментами путем внутреннего производства, т.-е. такого развития фармацевтической промышленности, которое дало бы возможность нашей родине освободиться от иностранной зависимости в этом отношении.

Одно из главных мест в фармацевтической промышленности занимает производство синтетических, органических, фармацевтических препаратов, получившее особенно сильное развитие в Германии, являющейся уже десятки лет главной поставщицей этих веществ на мировом рынке.

Основой этого производства являются успехи синтеза органических веществ, обусловленные блестящим развитием органической химии во второй половине прошлого столетия, продолжающие развиваться еще и до настоящего времени. Поэтому вполне естественным является тот интерес к лабораторным синтезам фармацевтических препаратов, который пробудился у нас среди химиков и фармацевтов в настоящее время и который вызвал оживленную работу различных лабораторий по разработке лабораторных методов синтеза органических фармацевтических препаратов по литературным и патентным описаниям.

К сожалению, на русском языке почти не было книг, которые позволили бы принять участие в этой работе лицам, не располагающим обширными химико-техническими библиотеками или не имеющим возможности и времени, чтобы разбираться в специальной литературе.

Настоящая книга имеет своей задачей восполнить в возможной мере вышеуказанный недостаток. Ее автор, принимавший участие в работах в этом направлении, производившихся в лаборатории органической химии Императорского Московского Технического Училища, поставил целью собрать разбросанные в литературе описания лабора-

торных методов изготовления важнейших синтетических фармацевтических препаратов (включая и промежуточные продукты). Кроме изложения наиболее разработанных методов, для которых имеются в научной или патентной литературе более или менее обстоятельные описания, автором указывается и важная литература, касающаяся изготовления этих препаратов, а также приводится описание свойств и важнейшие приемы испытания их на чистоту и пригодность в качестве медикаментов.

Большая часть синтезов относится к числу таких, легкая выполнимость которых была в достаточной степени проверена лабораторными опытами. Однако для некоторых препаратов, для которых в литературе не имеется вполне подробных описаний их изготовления, особенно для тех, которые заимствованы из патентных описаний, такая проверка еще не была произведена.

Несмотря на это и на некоторые другие недочеты, неизбежные при первом опыте, надо думать, что книга может принести большую пользу химикам и фармацевтам, которые пожелали бы приобрести навык в работе с чистыми фармацевтическими препаратами и общее знакомство с этой областью.

Так как приемы синтеза органических фармацевтических препаратов по существу тождественны с общими методами синтеза органических веществ, описываемые же синтезы достаточно разнообразны, то настоящая книга может также служить полезным пособием при общих практических занятиях в лабораториях органической химии, на ряду с такими практическими руководствами, как, например, известная книга Гаттермана, и отчасти даже заменяя их.

Проф. А. Чичибабин.

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ.

Первое издание книги М. М. Кацнельсона вышло в тот период русской жизни, когда русским химикам впервые пришлось серьезно испытать свои силы в самостоятельной организации новых производств и когда первые успехи на этом поприще подавали много надежд на то, что перед русскими химиками открываются новые блестящие перспективы, что им предстоит большая творческая работа в строительстве нового фундамента для благосостояния родины.

Это создавало подъем в работе и тягу к химии. Одной из областей, которая особенно привлекала в то время химиков, была область химико-фармацевтических препаратов.

Таким образом книга Кацнельсона, несомненно, ответила назревшим потребностям и этим объясняется то, что она очень быстро разошлась. К сожалению, тяжелые экономические условия последних лет были причиной того, что несколько прежних попыток переиздать ее не увенчались успехом, и только сейчас это может быть осуществлено.

Есть много оснований думать, что и теперь потребность в такого рода книге не исчезла, и что новое издание найдет свое место и принесет пользу, не говоря уже об учащих высшей школы, которым эта книга может много дать и которые как раз испытывают острый книжный голод.

Новое издание книги Кацнельсона пополнено несколькими новыми испытанными примерами. Трудная доставка новой иностранной литературы и, особенно, невозможность располагать в русских лабораториях достаточным количеством химических материалов были причиной того, что некоторые новые методы не могли быть пока проверены и поэтому не вошли еще в это издание.

Проф. А. Чичибабин.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ.

Проф. А. Е. Чичибабин в своем предисловии отметил цель и назначение данной книжки—я бы хотел сказать еще несколько слов о распределении материала в ней.

Книжка состоит из 2 частей и приложения. Первая часть включает описание исходных и промежуточных продуктов, нужных для получения синтетических химико-фармацевтических препаратов, описываемых во второй части. Она состоит из 3 отделов: в первом описываются органические препараты, получаемые синтетическим путем; во втором—очищение и испытание важнейших технических препаратов; в третьем—некоторые из неорганических препаратов. Во второй части помещены описания наиболее важных синтетических химико-фармацевтических препаратов. Приложение же включает в себе описание некоторых фитохимических продуктов.

Автор выражает надежду, что книжка эта сможет служить также пособием при общих практических занятиях в лабораториях органической химии, и поэтому он счел не лишним поместить в первой части и описание важнейших приемов органического анализа.

Особое внимание было обращено на рисунки, представленные в схематическом виде, и я надеюсь, что начинающий химик сможет легко разобраться во всех их деталях.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить мою искреннюю признательность глубокоуважаемому Алексею Евгеньевичу Чичибабину за тот интерес и внимание, которые он обнаруживал при составлении этой книги.

Кроме того, пользуюсь случаем, чтобы поблагодарить многоуважаемую Веру Владимировну Чичибабину, оказавшую мне большую помощь в моей работе.

Приношу также свою благодарность студенту Московского Технического Училища О. А. Зейде и врачу Н. Б. Кацнельсону за помощь, оказанную мне при составлении некоторых листов этой книги.

За указания на недостатки этой книги автор будет весьма признателен гг. товарищам-специалистам.

Москва, июнь 1915 г.

М. М. Кацнельсон.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ.

Книжка эта вышла в 1915 году и через полтора-два года она вся разошлась. Многими учреждениями и лицами, как в Москве, так и в Баку и Тифлисе были предприняты все меры для ее переиздания но попытки, эти вследствие обстоятельств революционного времени, не увенчались успехом и только теперь, благодаря Государственному Техническому Издательству, книжка эта снова появляется в свет.

Потребность во втором издании по истечении лишь 18—20 месяцев служит для автора приятным признаком того, что его книжка приобрела много друзей. Особенно приятно автору отметить, что основная идея книжки достигнута и она нашла применение, как среди лиц работающих в технике, так и среди учащихся высшей школы.

В книжку внесены некоторые дополнения. Введено описание получения метил-и диметиламина по Вернеру, бромистого этила по Holt-Weston'у, а также получение изо-валериановой кислоты, ацетил-п-аминофенола, фенацетина из ацетил-п-амино-фенола и бензонафтаола; кроме того внесены некоторые мелкие дополнения и изменения. Также внесены новейшие литературные указания в тех пределах, в которых это оказалось возможным.

Считаю своим приятным долгом и здесь выразить свою искреннюю признательность глубокоуважаемому Алексею Евгеньевичу Чичибабину за то внимание, которое он уделил и второму изданию этой книжки.

Пользуюсь случаем, чтобы поблагодарить многоуважаемых товарищей И. В. Рабчинского и В. И. Александрова за энергию, проявленную ими при переиздании этой книжки. Приношу также свою благодарность В. В. Чичибабиной, О. Ю. Магидсону и лаборантам Высшего Технического Училища О. А. Зейде и П. Г. Сергееву за некоторые указания, сделанные ими, а также В. М. Демину за внимательный просмотр корректуры.

Автор искренно благодарит всех уважаемых товарищей, любезно указавших ему как лично, так и письменно некоторые недочеты первого издания и будет весьма признателен, если они это сделают и по отношению ко второму.

М. М. Нацнельсон.

Москва, декабрь 1922 г.

СОДЕРЖАНИЕ.

	<i>Стр.</i>
Предисловие проф. А. Е. Чичибабина к 1-у изданию	IV
Предисловие проф. А. Е. Чичибабина к 2-у изданию	VI
Предисловие автора	VII
Содержание	IX
Сокращения	XVI

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ.

Исходные и промежуточные продукты	3—113
1. Иодистый метил.	3—8
Получение (из метилового спирта, красного фосфора, иода) 3.—Разделение жидкостей посредством делительной воронки 4.—Высушивание жидкостей и их растворов 5.—Перегонка (дистилляция) 6.—Определение точки кипения 7.—Получение по Вейнланду и Шмиду 8.	
2. Нитробензол.	8—13
I. Получение небольших количеств 9.—Извлечение (экстракция) посредством взбалтывания с растворителем 9.—Удаление эмульсий 10.—Извлечение жидкости с помощью экстракторов 10.—Промывание жидкостей 11.—Отгонка эфира. 11—II. Получение нитробензола в большом масштабе 12.	
3. Анилин.	13—16
Получение 14.—Перегонка с водяным паром 14.—Выделение анилина из водного раствора с помощью высаливания 15.—Реакции на анилине 15.	
4. Орто и пара-нитрофенол	16—23
Получение 16.—Кристаллизация 18.—Очищение животным углем 19.—Фильтрация 19.—Промывание осадков 21.—Высушивание твердых веществ 21.—Определение температуры плавления 22.—Смешанная проба 23.	
5. Хлористый бензоил	23—29
Получение 24.—Дробная (фракционированная) перегонка 24.—Фракционировка с дефлегматором 26.—Постоянно кипящие смеси 27.—Реакции 28.	
6. Уксусный эфир.	29—31
7. Ацетоуксусный эфир	31—38
Получение 31.—Перегонка в вакууме 33.—Вакуум-аппараты 34.—Соединение отдельных частей вакуум-аппарата 35.—Нагревание 36.	

	Стр.
8. β -нафталинсульфокислый натрий	38—40
9. Пара-нитроцетанид	40
10. Пара-нитрофенол	41
11. Пара-нитрофенетол и пара-нитрофенолят натрия	41—43
12. Пара-фенетидин	43—44
13. Пара-ацетил-аминофенол	44
14. Этило-серноватисто-кислый натрий	45—46
15. Формальдегид	46—52
Получение водного формальдегида (формалина) 46.—Получение пара-формальдегида 48.—Получение безводного формальдегида 49.—Свойства безводного формальдегида 49.—Свойства водного формальдегида 49.—Свойства пара-формальдегида 49.—Реакции на формальдегид 49.—Количественное определение формальдегида (подометрический метод и определение с перекисью водорода) 50—51.	
16. Хлористый ацетид	52—54
Дополнение: Получение по американскому патенту 944372 53.	
17. Ацетамид	54—62
Получение из уксусно-кислого аммония 54.—Получение из хлористого ацетида 55.—Получение ртутной соли ацетамида 55.	
18. Метиламин	56—62
Получение 56.—Извлечение твердых веществ с помощью экстракторов 57.—Получение свободного метиламина 60.—Получение по Е. А. Верифу 60.—Очищение метиламина от аммиака 62.	
19. Диметиланилин	62—65
Получение 62.—Нагревание под давлением 63.—Количественное определение содержания монометиланилина в диметиланилине 65.	
20. Диметилсульфат	65—67
21. Диэтилсульфат	67
22. Фенолят натрия	68
23. Анизол	68—69
Получение по Ульману 68.—Получение по Гребс 69.	
24. Уксусный ангидрид	70—74
Получение из уксуснокислого натрия и хлористого ацетида 70.—Получение по немецкому патенту (146690) 71.—Получение по немец. пат. (222236) 71.—Получение по немец. пат. (132605) 72.—Количественное определение содержания уксусной кислоты в уксусном ангидриде 73.	
25. Диэтиловый эфир малеиновой кислоты	74—75
26. Диэтиловый эфир диэтилмалеиновой кислоты	75—77
Получение диэтилмалеинового эфира 76.—Получение диэтилмалеиновой кислоты 76.	
27. Монохлоруксусная кислота	77—79
28. Иодистый этил	79—80
29. Хлористый бензол	80—82
30. Фенилгидразин	82—85
Получение раствора хлористого диазобензола 83.—Получение фенилгидразина по Фишеру 83.—Получение по Мейеру и Лекко 84.	

31. Орто-хлорфенол	Стр. 87
32. Пирокатехин	87— 88
33. Орто-нитроанизол	88 —
Получение по Ульману 86. — Получение по Пикте и Хотинскому 87. — По- лучение азотно-уксусного ангидрида 88.	
34. Орто-анизидин	88 — 89
35. Сульфаниловая кислота	89— 91
Количественное определение 90.	
36. Геллантин	91— 92
37. Пара-амидодиметиланилин	92— 93
Получение метиленовой сини 93.	
38. Пара-нитрозодиметиланилин	94— 95
39. Диметиламин	95 — 97
40. Пара-оксибензойная кислота	97— 98
41. Пара-амидофенол	98— 99
42. Натриевая соль бензолсульфокислоты	99—100
43. Хлорангидрид бензолсульфокислоты	100—102
44. Бензол-мета-дисульфокислота	102—104
45. Хлорацетон	104—105
46. Диметиламиноацетон	105—106
47. Бромистый этилен	106—108
48. Хлористый этилен	108—109
49. Этилендиамин	109 — 110
50. Мочевина	110 — 111
51. Ронгалит	112—113
Очищение и испытание технических препаратов	113—123
1. Метилловый спирт	115—114
Получение чистого метилового спирта 113.	
2. Этиловый спирт	115—116
Получение абсолютного спирта 115.	
3. Уксусная кислота	116—118
Получение безводной уксусной кислоты 116. Таблица уд. в. уксусной кислоты различной крепости (при 15°) 117.—Количественное опре- деление 118.	
4. Амилловый спирт	118
5. Ацетон	118 — 119
Очищение технического ацетона 118.	
6. Глицерин	119 — 120
7. Бензол	121
8. Толуол	121 — 122
Очищение технического толуола 122.—Объяснение процесса очистки 122.	
9. Нафталин	123
Очищение продажного нафталина 123.	

	Стр.
Неорганические препараты	121—126
1. Хлор.	124
2. Хлористый водород	124—125
3. Аммиак.	125
4. Сернистая кислота	125
5. Амальгама натрия	125
6. Гидросернистокислый натрий	126
Органический анализ	127—139

Качественный анализ органических соединений 127.—Количественное определение углерода и водорода 129.—Количественное определение азота 136.—Количественное определение галогенов или серы по Карпусу 138

ЧАСТЬ ВТОРАЯ.

Синтетические химико-фармацевтические препараты	141	291
I. Жирный ряд	143—170	
1. Бромистый этил	143—145	
2. Хлористый этил	145—147	
3. Этиловый эфир	147—151	
Приготовление абсолютного эфира 149.		
4. Хлорал-гидрат	151—155	
Получение хлораля 152. Получение хлорал-гидрата 153.—Количественное определение 154.		
5. Хлороформ	154	157
Получение хлороформа из спирта 154. Получение из ацетона 155.—Получение из хлораля 156.		
6. Иодоформ	158	160
7. Изовалериановая кислота	160—162	
8. Бромурал	162	161
Получение бромангидрида альфа-бромизовалериановой кислоты 163.—Получение α-бромизовалерианилмочевины 164.		
9. Сульфонал	164	166
Получение меркаптола 165.—Получение сульфонала 165.		
10. Веронал	166—168	
Получение по Э. Фишеру и А. Дильтею 166.—Получение по немецкому патенту (DRP 146949) 167. Дополнение: Получение хлорал-гидрата диэтилмалоновой кислоты 167.		
11. Уротропин	168	170
II. Ароматический ряд	170	233
А. Феноловые и анилиновые препараты.	170—205	
12. Фенол	170—172	
13. Бета-нафтол	172	174
14. Гваякол	174	175

15. Сальварсан 175—181
- а) 1. п-аминофениларсиновая кислоты 175. Получение по Бешампу 175.
2. Получение из продажного атоксила 176. — б) п-оксифениларсиновая кислоты 177. Получение из арсаниловой кислоты 177. Получение по немецкому патенту (D.R.P. 250624) 178. — в) 4-окси-3-нитрофенил-1-арсиновая кислота 179. — г) 4-окси-3-аминофенил-1-арсиновая кислота 181. — е) 3-амино-4-оксифенил-1-арсеноксид 182. — ф) Получение сальварсана путем полного восстановления 3-нитро-4-оксифенил-1-арсиновой кислоты 184. — Получение из 3-амино-4-оксифениларсеноксида 185. — Реакции на сальварсан 186. — Количественное определение сальварсана по способу Отто Гебеля 187.
16. Неосальварсан 187—189
17. Резорцин 189—190
18. Адреналин 190—197
- а) Хлорацетопирокатехин 190. — б) Адреналон 191. — в) Адреналин, супраренин 193. — г) Хлористоводородная соль супраренина 195. Дополнение: I. Разложение синтетического рацемического о-диоксифенилэтанолметиламина (супраренина) на оптически деятельные составные части с помощью d- и l-виннокислых солей 196. — II. Получение оптически не деятельного о-диоксифенилэтанолметиламина из оптически деятельных составных частей 196.
19. Ксероформ 197—200
1. Получение 2,4,6-трибромфенола 197. — Количественное определение брома в трибромфеноле 198. — 2. Получение ксероформа 199.
20. Антифебрил 200—201
21. Фенацетин 202—203
22. Аурамин 203—205
- Дополнение: Получение кетона Михлера 204.
- В. Ароматические кислоты и их производные 205—233
23. Бензойная кислота 205—206
24. Бензонафтол 206—207
- Получение по М. М. Каднельсон 207.
25. Салициловая кислота 208—213
- I. Получение по способу Кольбе 208. — II. Получение по способу Шмита 210. — Очищение салициловой кислоты по П. В. Гофману 211.
26. Салициловокислый натрий 213—214
27. Аспирин 215—216
28. Салол 216—217
29. Дерматол 217—219
30. Сахарин „Фальберг“ 219—224
- а) Хлорагидрид-о-толуол-сульфокислоты 219. — б) Амид-о-толуол-сульфокислоты 220. — Очищение сырого технического сахарина 220. — в) Сахарин „Фальберг“ 221. — Количественное определение чистого сульфонида в продажном сахарине 223. — Натриевая соль о-сульфаминбензойной кислоты 224.
31. „Новый“ ортоформ 225—227
- а) м-нитро-п-оксибензойная кислота 225. — б) Метилвый эфир м-нитро-п-оксибензойной кислоты 226. — в) „Новый“ ортоформ 227.

32. Стовани	Стр. 223 233
Получение диметиламино-диметил-этил-карбинола 229.—Получение хлористоводородной соли бензойного эфира диметиламино-диметил-этил-карбинола (стованна) 230.—Реакции на стовани 231.	
Дополнение: А л и п и н 233.	
III. Гидроароматический ряд	234—245
33. Камфора	234—240
а) Пиненгидрохлорид 234. б) Камфен 235.—с) Изоборнилловый эфир уксусной кислоты 237.—d) Изоборнеол 237.—е) Камфора 238.	
34. Бромкамфора	241—242
35. Камфарная кислота	242—244
Количественное определение камфарной кислоты 244.	
36. Терпингидрат	244—245
IV. Гетероциклические соединения	246—280
37. Хинолин	246—249
I. Получение хинолина в небольшом количестве 246.—II. Получение хинолина в большом масштабе по Вальтеру 247.—Получение хинолина из оснований каменноугольного дегтя 247.—Реакции на хинолин и его соли 248.—Дополнение: Получение виннокислой соли хинолина 249.	
38. Антипирин	249 253
I. Получение фенилметилпирозолона 250.—II. Получение антипирина 251.—Реакции на антипирин 252.	
39. Салипирин	253—254
40. Пирамидон	254—257
I. Получение нитрозоантипирина 255.—II. Получение амидоантипирина 255.—III. Получение 4-диметиламидоантипирина 256.	
41. Пиперазин	257 260
I. Получение дибензолсульфотилендиамин 258.—II. Получение дибензолсульфопиперазина 258.—III. Получение пиперазина 259.—Реакции на пиперазин 259.	
V. Алколоиды	260—273
42. Кокаин	260 264
а) Экгонин 260.—b) Хлористоводородный метиловый эфир экгонина 261.—с) Хлористоводородный кокаин 262.	
43. Кодеин	264 266
44. Дионин	267
45. Геронин	267 268
46. Перонин	268 269
47. Апоморфин	269—271
48. Стиптицин	271—273
Получение котарнина 272.—Фталевокислый котарнин (стиптоль) 273 —Дополнение: Получение наркотина 273.	

ПРИЛОЖЕНИЕ.

Фитохимические препараты	275—291
1. Кофеин	277 279
Получение кофеина 279. —Объяснение процесса получения 279.	
2. Морфин	279 282
Получение морфина 279.—Объяснение процесса получения 280.—Реакции 280.—Хлористоводородный морфин 281.	
3. Сантонин	283—284
Получение 283.—Объяснение процесса получения 284.	
4. Таннин	285—286
Получение 285.—Объяснение процесса получения 285 Дополнение: Галловая кислота 286.	
5. Хинин	287—290
Получение свободного основания 287.—Объяснение процесса получения 288.	
6. Арбутин	290 291
Предметный указатель	293

Сокращения.

<i>J. P. X. O.</i>	Журнал Рус. Физико-Химического Об-ва, часть химическая.
<i>Am. Chem. J.</i>	American Chemical Journal, edited by Ira Remsen, Baltimore.
<i>Ann. chim. phys.</i>	Annales de chimie et de physique. Paris.
<i>Ar. Pth.</i>	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
<i>Ar.</i>	Archiv der Pharmacie.
<i>Ber.</i>	Berichte d. deuts. chemis. Gesellschaft, Berlin. (R.=Referatenband).
<i>Bull.</i>	Bulletin de la société chimique de Paris.
<i>Cbl.</i>	Chemisches Central-Blatt, v. d. deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin.
<i>Chem. News.</i>	The Chemical News and Journal of physical science. London.
<i>Ch. Ind.</i>	Chemische Industrie.
<i>Chem. Zeitschr.</i>	Chemische Zeitschrift.
<i>Chem. Ztg.</i>	Chemiker Zeitung.
<i>C. R.</i>	Comptes rendus heb. des séances de l'Académie des sciences. Paris.
<i>Gaz. chim. ital.</i>	Gazzetta chimica italiana. Roma.
<i>Jahr.</i>	Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie. Braunschweig.
<i>Journ. Amer. Chem. Soc.</i>	Journal of the American Chemical Society, Easton, Pa. U. S. A.
<i>Journ. Chem. Soc.</i>	Journal of the Chemical Society. London.
<i>Journ. prakt. Chem.</i>	Journal für praktische Chemie, von Dr. E. von Meyer. Leipzig.
<i>Järb. Ann.</i>	J. Liebig's Annalen der Chemie (und Pharmacie). Leipzig.
<i>Mon.</i>	Monatshefte für Chemie. Kaiser. Akademie der Wissenschaften. Wien
<i>Pharm. J. Trans.</i>	Pharmaceutical Journal Transactions.
<i>Pharm. Z.</i>	Pharmazeutische Zeitung.
<i>Pharm. Zentr.</i>	Pharmazeutische Zentrallhalle.
<i>Proc. Chem. Soc.</i>	Proceedings of the Chemical Society, London.
<i>Rec. Pays. Bas.</i>	Recueil des travaux chimiques des Pays Bas et de la Belgique.
<i>Fres. Zeit.</i>	Zeitschrift für analytische Chemie, von Fresenius. Wiesbaden
<i>Zeit. anorg. Chem.</i>	Zeitschrift für anorganische Chemie.
<i>Zeit. angew. Chem.</i>	Zeitschrift für angewandte Chemie.
<i>Zeit. Chem. Appar.</i>	Zeitschrift für chemische Apparatenkunde.
<i>Zeit. phys. Chem.</i>	Zeitschrift für physikalische Chemie.
<i>Zeit. Electr.</i>	Zeitschrift für Electrochemie und angewandte physik. Chemie.
<i>D. R. P. (D. R. P.)</i>	Deutsches (Reichs) Patent.
<i>Frl.</i>	Freidländer, Fortschritte der Teerfarbenindustrie.
<i>N. F.</i>	Neue-Folge.
<i>Rep.</i>	Repertorium.
<i>Suppl.</i>	Supplementband.

<i>Конц.</i>	Концентрированный.
<i>N.</i>	Нормальный.
<i>M.</i>	Мета.
<i>O.</i>	Орто.
<i>П--</i>	Пара.
<i>T. к.</i>	Температура кипения.
<i>T. п.п.</i>	" плавления.
<i>Уд. в.</i>	Удельный вес.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ.

Исходные и промежуточные продукты.

Очищение и испытание технических препаратов.

Неорганические препараты.

Органический анализ.

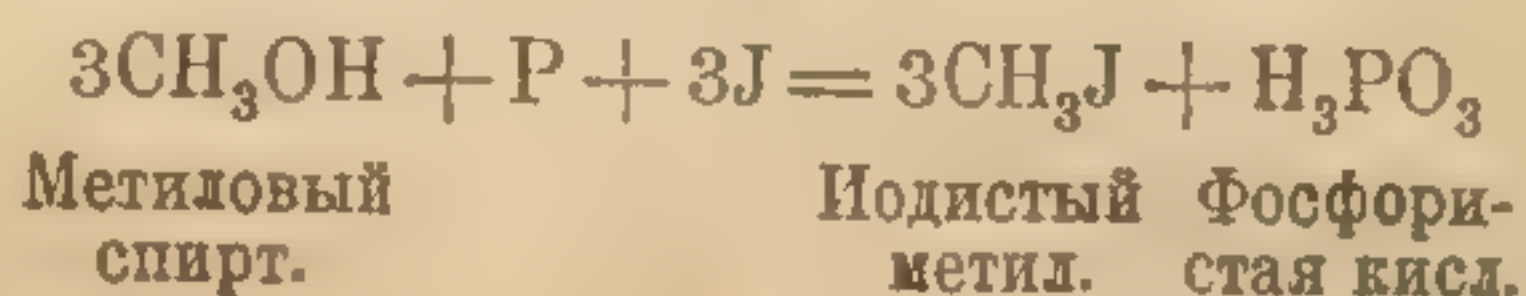
фос
ван
кову
инко
с хо
колб
изме
колб
надо
очен
с обр
этого
изогн
инком
налит
рат н
жают
К дес

Исходные и промежуточные продукты.

1. Иодистый метил: CH_3I .

Метилиодид, моноиодметан.

I. Химический процесс:



Получение:

10 гр. красного фосфора,
80 куб. с метилового спирта,
100 гр. измельченного иода.

В сухую колбу, емкостью в 300 куб. с., вносят 10 гр. красного фосфора, туда же вливают 80 куб. с. метилового спирта. Колбу закрывают пробкой, в которую вставлен рогатый форштосс Аншютца. Боковую трубку форштосса соединяют с длинным обратным холодильником; прямую же запирают пробкой. Колбу ставят на водяную баню с холодной водой (рис. 1). Через прямую трубку форштосса вносят в колбу (встряхивая ее время от времени) небольшими порциями 100 гр. измельченного иода; после того, как внесено все количество иода, колбу нагревают на водяной бане в течение $1\frac{1}{2}$ —2 часов. Нагревание надо вести очень осторожно, следя за тем, чтобы жидкость кипела не очень энергично. По окончании нагревания колбу, еще соединенную с обратным холодильником, хорошо охлаждают холодной водой. После этого снимают форштосс и колбу соединяют посредством U-образной изогнутой трубки с вертикально прикрепленным шариковым холодильником. Конец холодильника погружен в колбу-приемник, в которую налито небольшое количество воды со льдом¹⁾ (рис. 2). Когда аппарат налажен, колбу нагревают на водяной бане, и отгонку продолжают до тех пор, пока не перестанут капать капли иодистого метила. К дестилляту прибавляют несколько капель раствора едкого натра

¹⁾ Чтобы избежать испарения легко летучего иодистого метила.

для растворения непрореагировавшего йода, перегнавшегося с подистым метилом.

Разделение жидкостей посредством делительной воронки. Все содержимое приемника вливают в делительную воронку (рис. 3 и 4) для отделения от водного слоя. В данном случае уд. в. подистого метила больше, чем уд. в. воды, поэтому его спускают в сухую колбочку¹⁾ (емкостью в 100 куб. с.), открывая кран выпускной трубки. В тех же случаях, когда жидкость плавает на поверхности воды,

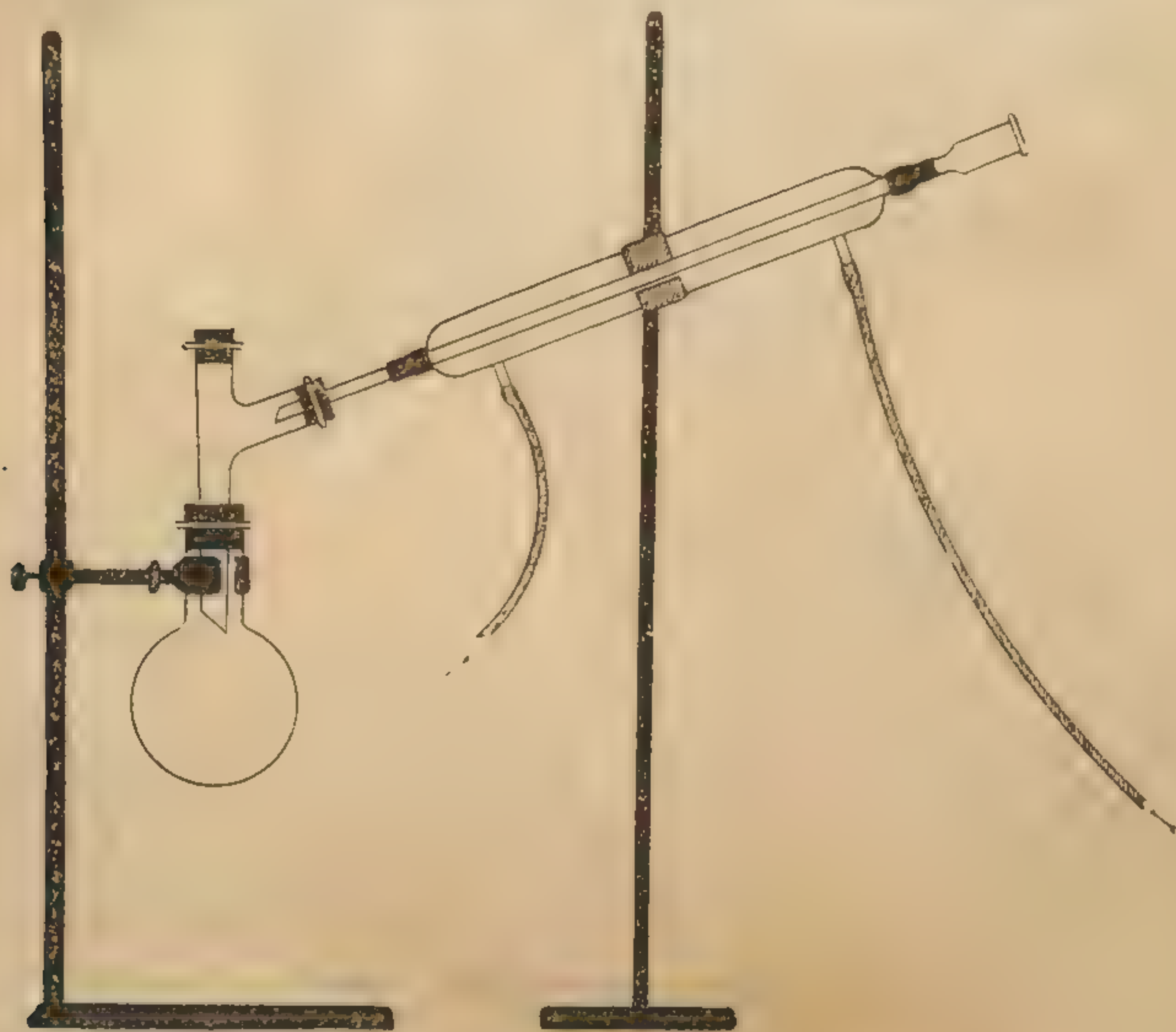


Рис. 1.

сначала спускают воду; жидкость же сливают через верхнее отверстие воронки.

Если нужно разделить небольшие количества жидкостей, применяют небольшую делительную воронку, так наз.—капельную. При разделении же очень больших количеств можно самому устроить аппарат (рис. 5 и 6) из бутылки нужной величины, могущий заменить делительную воронку. Жидкости разделяются следующим образом: воздух вдувают в трубку *a*, тогда жидкость поступает в трубку

¹⁾ Посуду лучше всего высушивать в сушильном шкафу,—влажный воздух при этом удаляют высасыванием; очень быстро посуда высушивается промыванием спиртом, эфиром и затем продуванием воздуха для удаления паров эфира.

времени
травыва
которой

¹⁾ Ча
товые рас
растворы с
и вообще л
С хло

²⁾ Зер
большими п
³⁾ В те
кости больш

и стекает при с. В тех случаях, когда нужная жидкость находится внизу, удобнее пользоваться бутылкой с выпускной трубкой (рис. 7).

Высушивание жидкостей и их растворов¹⁾. Отделенный слой подистого метила высушивают сплавленным хлористым кальцием²⁾, следующим образом: в колбочку вносят хлористый кальций (в нашем случае в количестве около 6—7 гр.), затем закрывают ее пробкой и оставляют стоять на некоторое время в холодном месте, время от

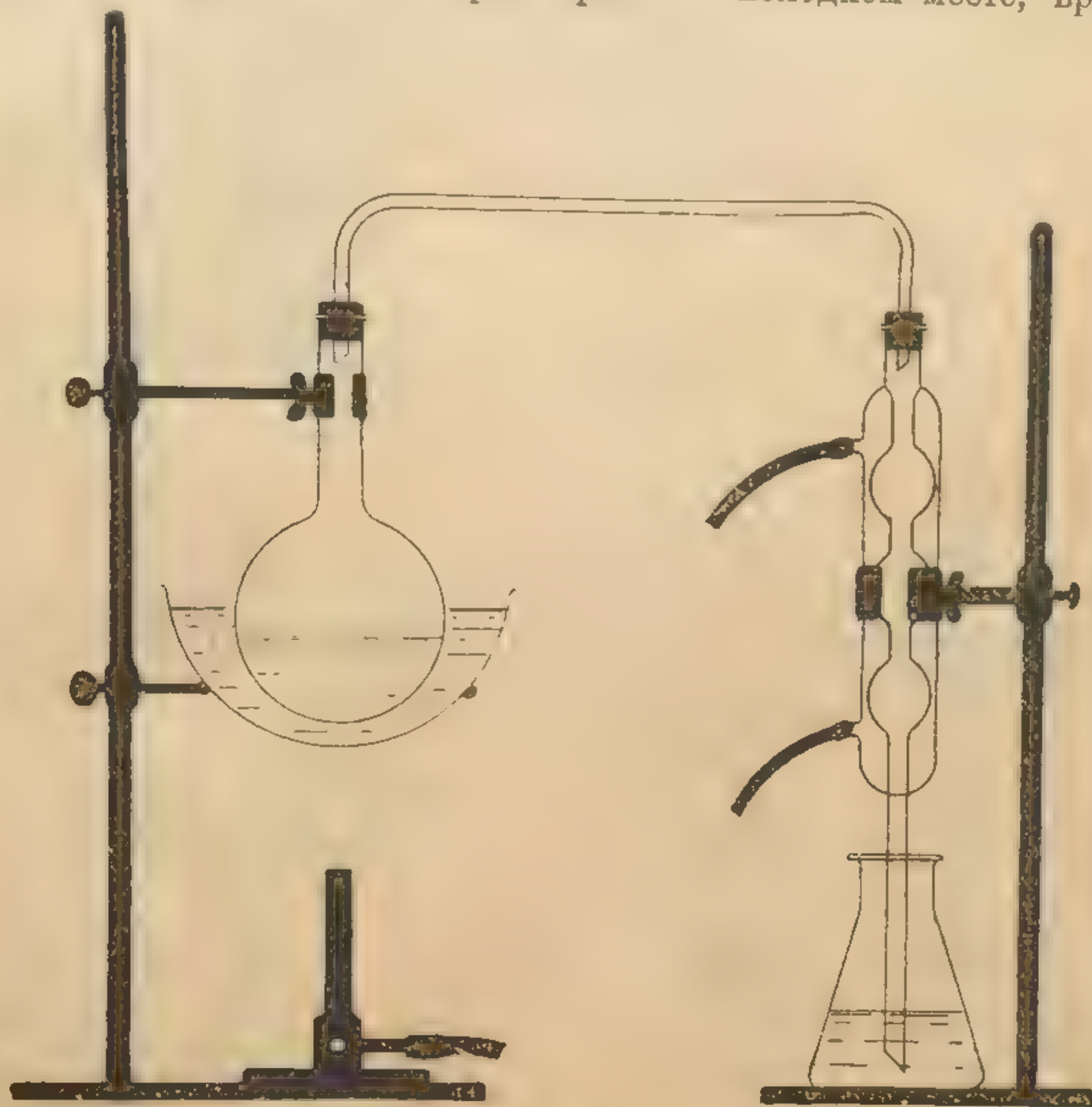


Рис. 2.

времени взбалтывая колбочку. Когда жидкость высушена, ее отфильтровывают через небольшой складчатый фильтр³⁾, в колбу Вюрца, в которой она затем подвергается перегонке.

¹⁾ Часто целесообразнее высушивать вещества в растворенном состоянии. Спиртовые растворы сушат прокаленным поташом или безводным медным купоросом; растворы оснований—едким кали, или поташом, или окисью бария; растворы кислот и вообще легко изменчивые вещества сушатся безводным сернокислым натрием.

С хлористым кальцием спирты дают соединения.

²⁾ Зернистый хлористый кальций сушит быстрее, но такая сушка сопряжена с большими потерями.

³⁾ В тех случаях, когда разница в точке кипения эфира и фильтруемой жидкости большая,—рекомендуется смочить фильтр абсолютным эфиром, а хлористый

Перегонка (дестилляция)¹⁾. Высушенный нодистый метил очищается перегонкой.

Аппарат (рис. 8) состоит из сухой колбочки для фракционирования²⁾ (в ней находится CH_3J), термометра³⁾ и длинного холодильника, ведущего в приемник.

Колбочку для фракционирования⁴⁾ осторожно нагревают на медной сетке.



Рис. 3.



Рис. 4.

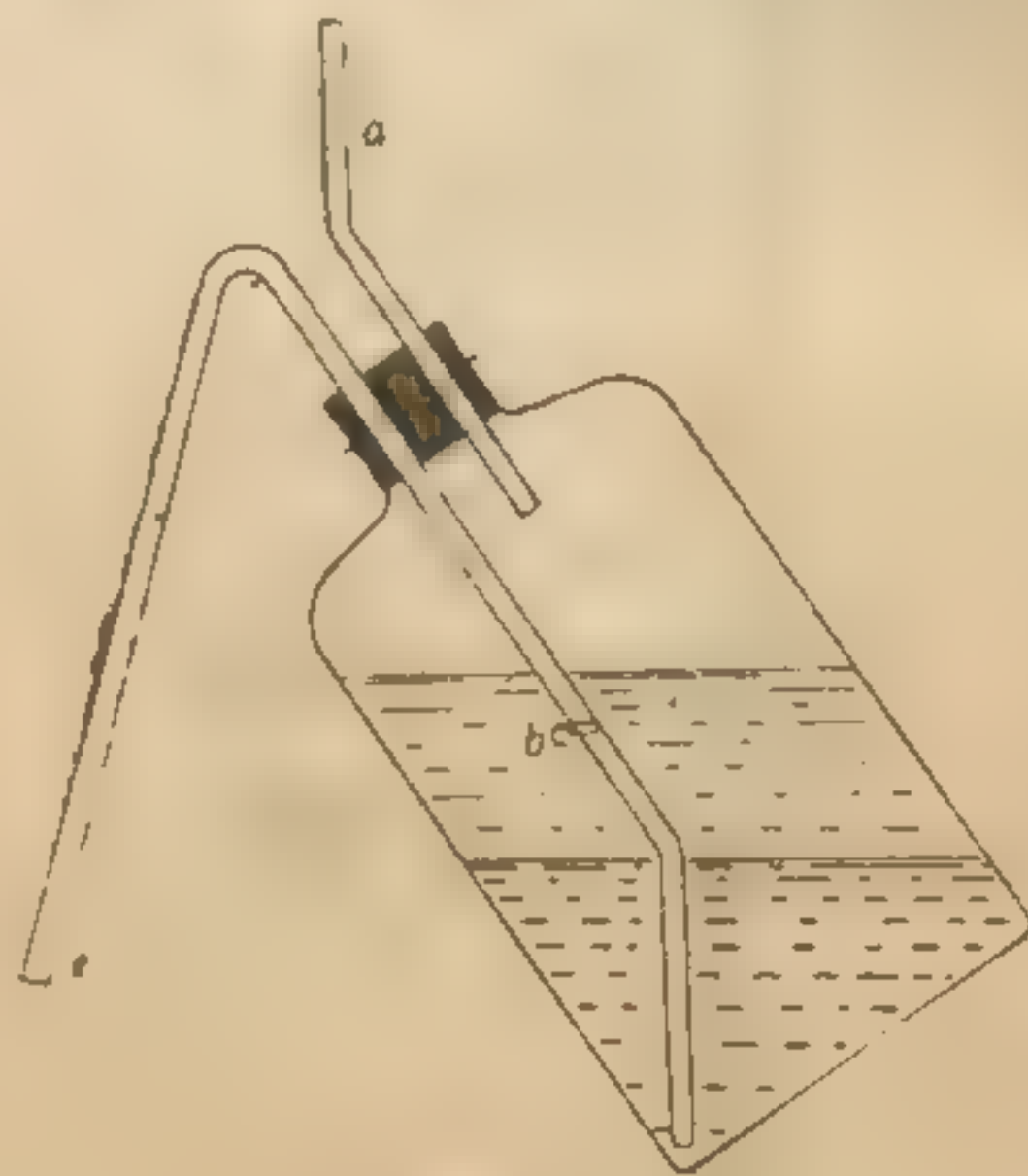


Рис. 5.

Когда термометр достигает температуры $42,8^\circ$, отгон собирают в колбочке, предварительно тарированной. Выход 100 гр.

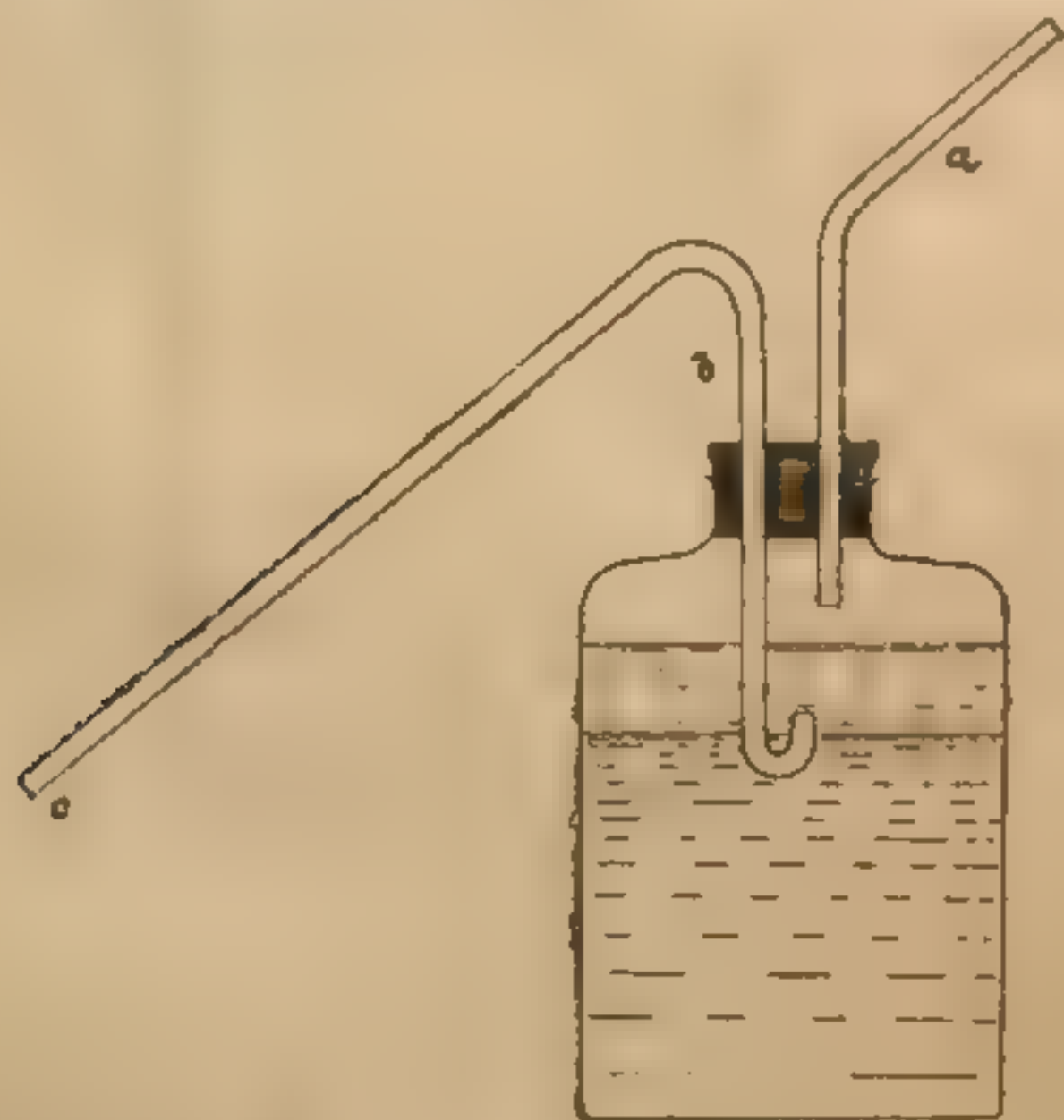


Рис. 6.

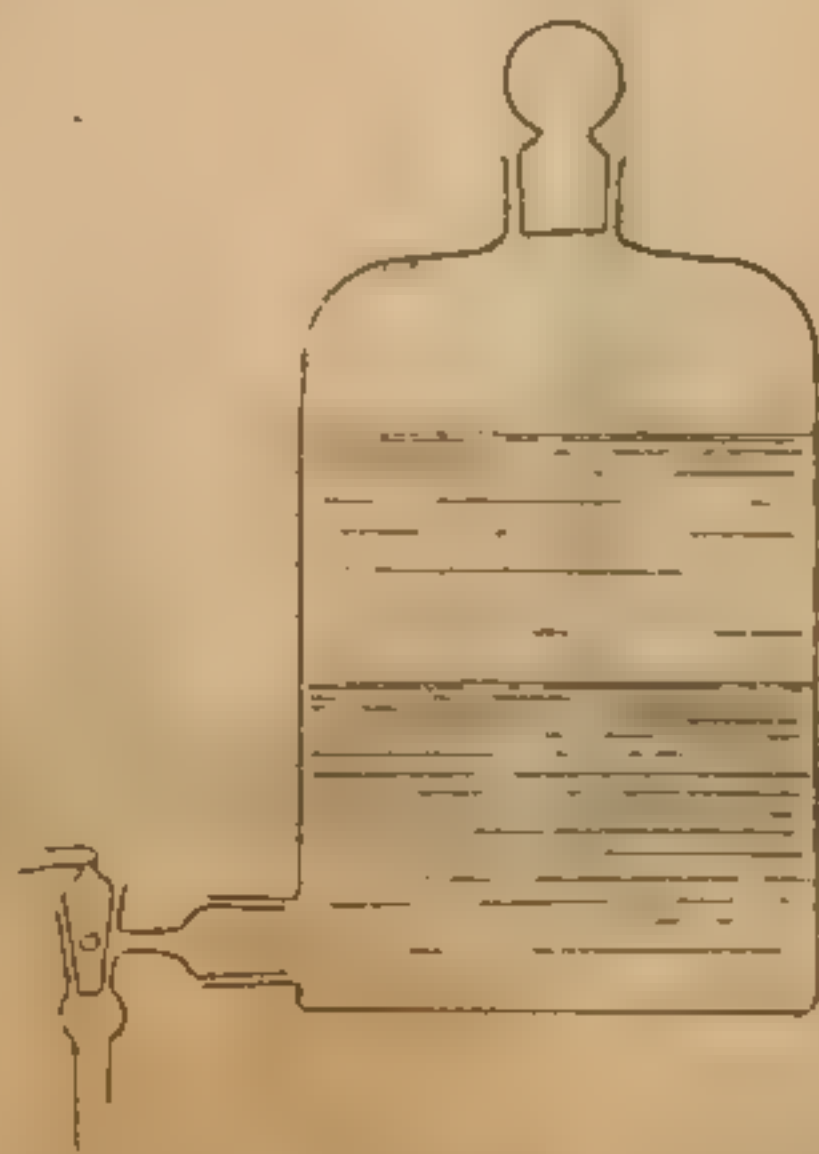


Рис. 7.

кальций, оставшийся на фильтре и в колбочке ополоснуть небольшим количеством эфира.

¹⁾ Пример фракционированной перегонки см. преп. 5; о перегонке под уменьшенным давлением см. преп. 7.

²⁾ При перегонке под атмосферным давлением выбирают колбу такой величины, чтоб перегоняемое вещество наполняло ее, приблизительно, на две трети.

³⁾ Термометр не должен касаться стенок колбочки; ртутный шарик должен находиться немного ниже отводной трубки.

⁴⁾ Для равномерного кипения, во избежание перегревания, рекомендуется бросить в жидкость капиллярные трубочки, запаянные с одного конца, или кусочки глиняных тарелок.

Определение точки кипения. В присутствии уже небольших примесей точка кипения вещества изменяется и становится переменной. При точных определениях пользуются колбой с длинной шейкой (рис. 9), при чем необходимо отметить показание барометра и желательно, чтобы по возможности весь ртутный столбик был погружен в пары перегоняемой жидкости (для этого употребляют укороченный

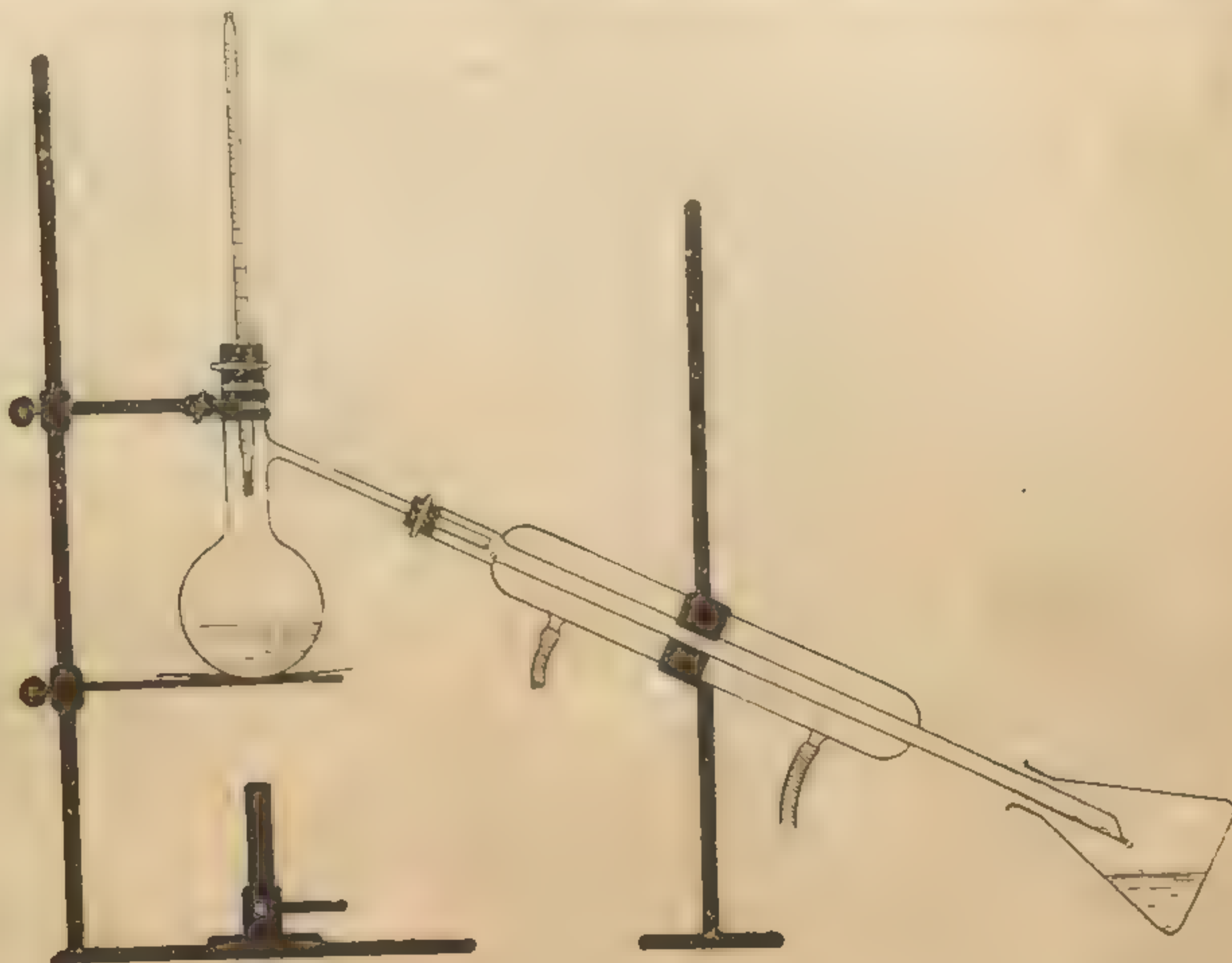
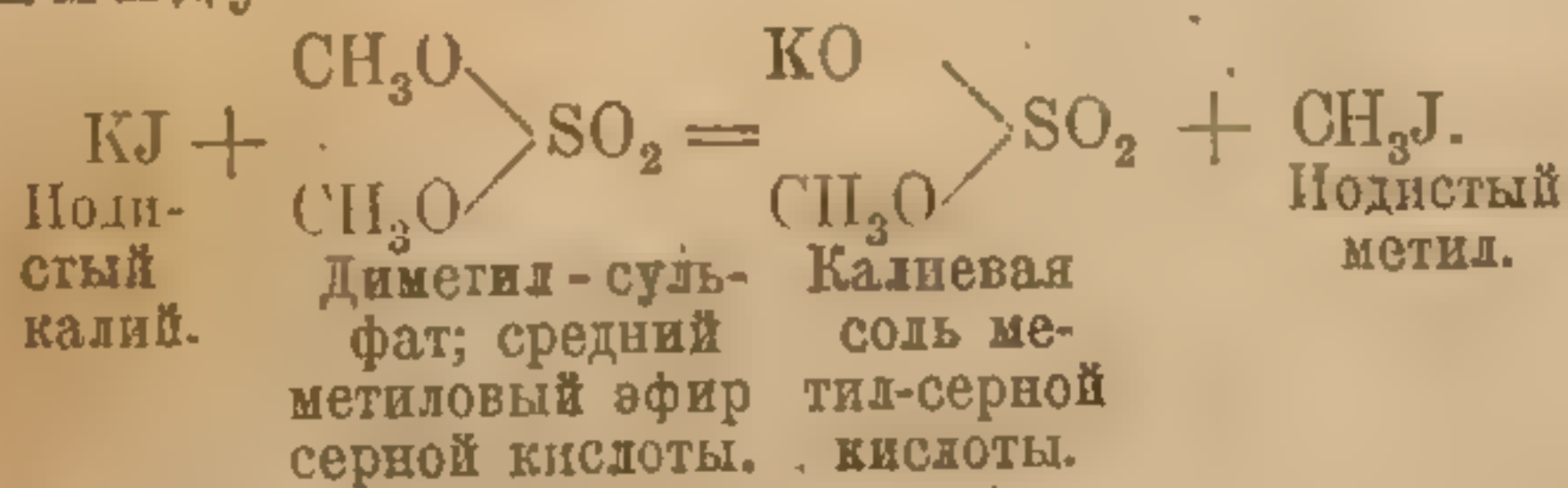


Рис. 8.

термометр): в противном случае надо сделать поправку на расширение той части ртутного столбика, которая не нагрета парами¹⁾.

II. Химический процесс при получении по Вейланду и Шмиду:



Получение:

- 100 гр. иодистого калия,
- 100 гр. воды,
- 80 гр. среднего метилового эфира серной кислоты.

¹⁾ См. учебник физики.

В колбу ¹⁾, соединенную с прямым нисходящим холодильником, ведущим в приемник (рис. 10) вливают раствор 100 гр. иодистого



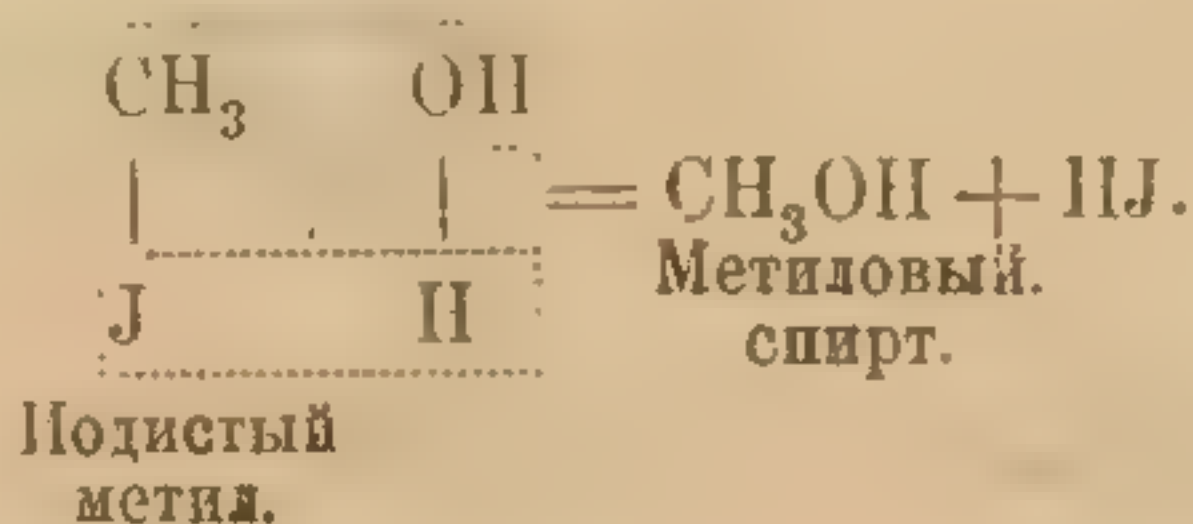
Рис. 9.

калия в 100 гр. воды. К раствору приливают по каплям из капельной воронки 80 гр. диметил-сульфата ²⁾. Смесь все время слегка подогревается на водяной бане. Образующийся при этом иодистый метил перегоняется через холодильник в приемник. При перегонке и при дальнейшем очищении следует соблюдать условия, описанные выше при получении иодистого метила из метилового спирта, иода и фосфора.

Выход 79 гр. вместо теоретических 85 гр.

Свойства: Иодистый метил представляет жидкость своеобразного запаха, кипящую при 42,8°. Уд. в. при 0° — 2,3346. Со спиртом он смешивается во всех пропорциях. Один объем иодистого метила растворяется в 125 объемах воды при 15°. При нагревании с водой в закрытых сосудах до 100° иодистый метил превращается в метиловый алкоголь и иодистый

водород по следующему уравнению:



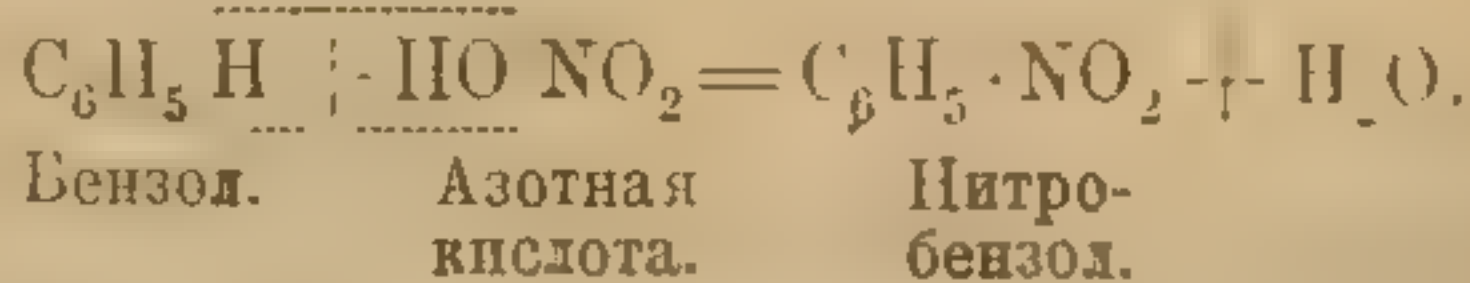
Л и т е р а т у р а: Dumas, Peligot: Lieb. Ann. 15, 30; Dobriner: Lieb. Ann. 243, 230; Weinland und Schmid: Ber. 38, 1905 г. стр. 2327. О получении иодистого метила см. ст. Вл. Ипатьева: Ж. Р. Х. О. 27, 364, примеч. О влиянии воды на иодистый метил см. ст. Niederist'a: Lieb. Ann. 196, 350.

2. Нитробензол,

Nitrobenzolum, Oleum mirbani, Nitrobenzid, Essence de Mirbane:



Химический процесс:



¹⁾ Весь аппарат надо устроить под тягой.

²⁾ В виду ядовитости паров диметил-сульфата, работа с ним требует большой осторожности; подробнее о нем стр. 65.

При получении нитробензола кроме азотной кислоты прибавляют конц. серную кислоту; последняя связывает выделяющуюся при реакции воду и таким образом содействует реакции.

I. Получение небольших количеств:

50 гр. бензола,
100 гр. азотной кисл. уд. в. 1,41,
150 гр. конц. серной кислоты.

В колбе, емкостью в $1\frac{1}{2}$ литра, смешивают 150 гр. конц. серной кисл. с 100 гр. азотной кисл. (уд. в. 1,41); смесь охлаждают до комнатной температуры и прибавляют маленькими порциями при сильном взбалтывании 50 гр. бензола. Не следует закупоривать колбы

пробкой, так как во время реакции выделяются газы ¹⁾. Нитробензол всплывает над смесью кислот в виде маслянистого слоя. Взятые из этого слоя для пробы несколько капель должны тонуть в воде; в противном случае реакционная смесь содержит еще много неизмененного бензола. По прибавлении всего бензола смесь продолжают встряхивать около по-



Рис. 10.

лучаса, нагревая на водяной бане до 60° ²⁾. Затем все содержимое колбы вливают в сосуд, в котором налит приблизительно 1 литр воды; при этом нитробензол опускается на дно в виде тяжелого слоя. По охлаждении его отделяют посредством делительной воронки ³⁾ от верхнего, водного слоя.

Извлечение (экстракция) посредством взбалтывания с растворителем ⁴⁾. В водном слое находится еще некоторое количество нитробензола, в виде эмульсии; последний извлекают следующим образом: к водному слою прибавляют эфира; делительную воронку закрывают притертой пробкой; смесь энергично взбалтывают, оборачивая выпускную трубку кверху; открывая время от времени кран, выпускают

¹⁾ Можно колбу соединить с длинной, широкой, вертикальной трубкой.

²⁾ Термометр погружают в водяную баню.

³⁾ См. стр. 4.

⁴⁾ Теоретическую часть см. Einführung in die physikalische Chemie von Dr. James Walker 1904 г., стр. 73.

пары эфира, чтобы не выбросило пробку; затем смеси дают отстояться. при этом эфирная вытяжка нитробензола выделяется в виде

слоя, часто замутненного каплями воды. Водный слой спускают, в данном случае его можно вылить вон, и вытяжку промывают нижеуказанным способом. При извлечении больших количеств посредством взбалтывания с растворителями, пользуются аппаратами, описанными в статье о подистом метиле (см. рис. 6 и 7) ¹⁾.

Удаление эмульсий. Не всегда при взбалтывании достигается сразу правильное и быстрое разделение слоев: присутствие примесей часто способствует образованию стойких эмульсий. Иногда удается избавиться от последних, прибавляя несколько капель спирта, или эфира и твердой поваренной соли (чтобы увеличить разницу уд. в.); делительную воронку осторожно вращают и оставляют стоять на более или менее продолжительное время.

Извлечение жидкости с помощью экстракторов. В тех случаях, когда полное извлечение вещества возможно лишь посредством многократного взбалтывания, последнее производится с помощью экстракторов для жидкостей (перфораторов). В экстракторе (рис. 12) ²⁾ экстрагирующая жидкость проходит через раствор каплями, извлекает экстрагируемое вещество и стекает в приемник. В последнем она подогревается до кипения и конденсирующаяся жидкость опять проходит через раствор и т. д. Операция продолжается до полного извлечения нужного вещества.

¹⁾ Для более продолжительного взбалтывания применяются специальные машины для взбалтывания (рис. 11). Подробнее см. Weyl: Die Methoden der organischen Chemie. стр. 143.

²⁾ Аппарат Stendel—Kutscher'a, Zeit. physiol. 39, 473.

Рис. 11.



пары эфира, чтобы не выбросило пробку; затем смеси дают отстояться, при этом эфирная вытяжка нитробензола выделяется в виде

слоя, часто замутненного каплями воды. Водный слой спускают, в данном случае его можно вылить вон, и вытяжку промывают нижеуказанным способом. При извлечении больших количеств посредством взбалтывания с растворителями, пользуются аппаратами, описанными в статье о нодистом метиле (см. рис. 6 и 7)¹⁾.

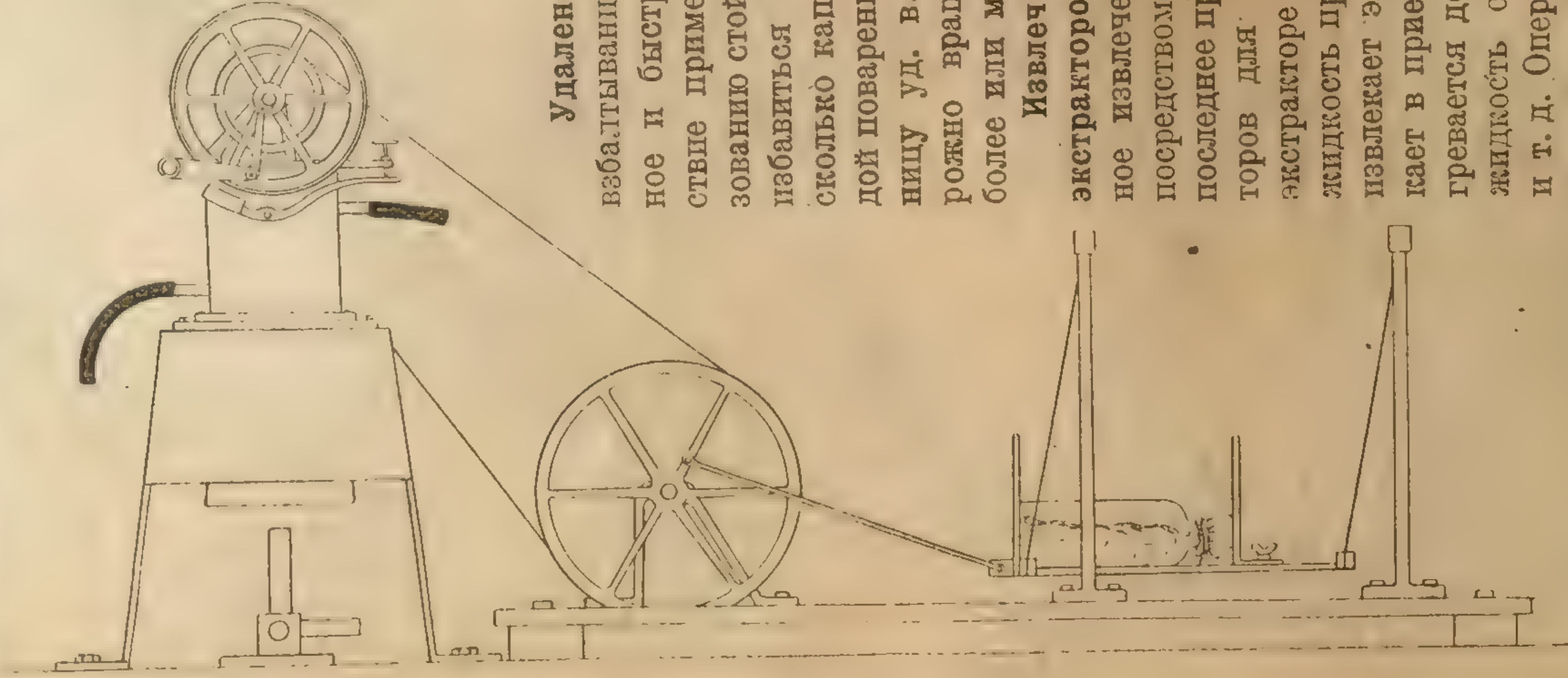


Рис. 11.

Удаление эмульсий. Не всегда при взбалтывании достигается сразу правильное и быстрое разделение слоев: присутствие примесей часто способствует образованию стойких эмульсий. Иногда удается избавиться от последних, прибавляя несколько капель спирта, или эфира и твердой поваренной соли (чтобы увеличить разницу уд. в.); делительную воронку осторожно вращают и оставляют стоять на более или менее продолжительное время.

Извлечение жидкости с помощью экстракторов. В тех случаях, когда полное извлечение вещества возможно лишь посредством многократного взбалтывания, последнее производится с помощью экстракторов для жидкостей (перфораторов). В экстракторе (рис. 12)²⁾ экстрагирующая жидкость проходит через раствор каплями, извлекает экстрагируемое вещество и стекает в приемник. В последнем она подогревается до кипения и конденсирующаяся жидкость опять проходит через раствор и т. д. Операция продолжается до полного извлечения нужного вещества.

¹⁾ Для более продолжительного взбалтывания применяются специальные машины для взбалтывания (рис. 11). Подробнее см. Weyl: Die Methoden der organischen Chemie, стр. 143.

²⁾ Apparat Stendel—Kutscher'a, Zeit. physiol. 39, 473.

Промывание жидкостей. К эфирной вытяжке, находящейся в делительной воронке, присоединяют первоначально отделенный нитробензол; оставшиеся на стенках колбочки капли нитробензола извлекают небольшим количеством эфира. Для удаления кислоты, содержимое воронки взбалтывают вначале с водой, затем, спустив водный слой ¹⁾, взбалтывают с разбавленным раствором соды до тех пор, пока

не перестанет выделяться угольная кислота. Тогда, удалив водный щелочной раствор, эфирную вытяжку промывают дистиллированной водой, по возможности тщательнее отделяют ее от воды ²⁾ и вливают в колбочку, содержащую 7—10 гр. зерненого хлористого кальция. При частом встряхивании смеси эфирная вытяжка через 12 часов будет достаточно высушена. Тогда ее фильтруют через складчатый фильтр ³⁾, а хлористый кальций промывают небольшим количеством сухого эфира.

Отгонка эфира. Из отфильтрованной эфирной вытяжки эфир отгоняют на водяной бане. При отгонке эфира, как и других низкокипящих жидкостей, лучше всего применять аппарат, описанный при получении иодистого метила (рис. 10). Аппарат состоит из: 1) капельной воронки, 2) колбы для фракционирования, 3) холодильника Либиха, 4) сосалки—в качестве приемника.

Все части прибора плотно соединяются посредством пробок ⁴⁾. На боковую трубку сосалки-приемника одевают несгибающуюся каучуковую трубку, которая отводит в сторону несгустившиеся пары эфира.

Колбочку, наполненную жидкостью ⁵⁾, приблизительно наполовину, нагревают на водяной бане с предохранительной сеткой (рис. 60); в нее приливают эфирный

раствор с той же скоростью, с какой отгоняющийся эфир стекает из холодильника в приемник ⁶⁾. Отогнанный эфир можно применить для многих целей; его можно очистить повторной дистилляцией.

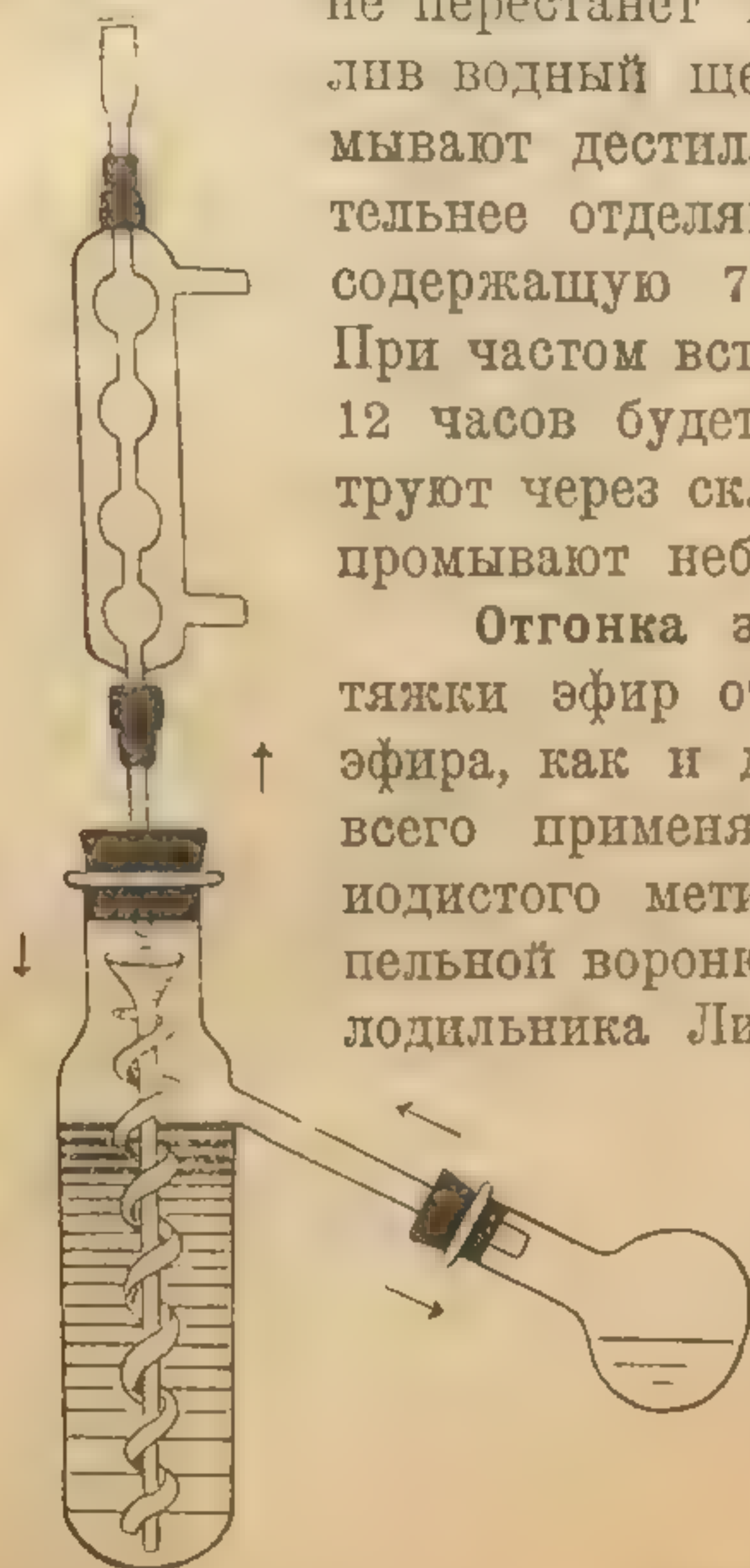


Рис. 12.

- 1) Смесь нитробензола с эфиром легче воды.
- 2) О разделении жидкостей см. стр. 4.
- 3) Предварительно смоченный эфиром.
- 4) Новые пробки делаются эластичными посредством обжимания с помощью пробочного пресса.
- 5) Бросить капиллярчики; см. прим. на стр. 6.
- 6) Для отгонки больших количеств эфира очень удобен аппарат, изображенный на рис. 13.

Оставшийся в колбочке после отгонки эфира нитробензол очищается перегонкой. При этом применяют аппарат, описанный на стр. 6 (рис. 8), в котором холодильник заменяют стеклянной трубкой¹⁾ (воздушный холодильник). Колбу, в которой производится пере-

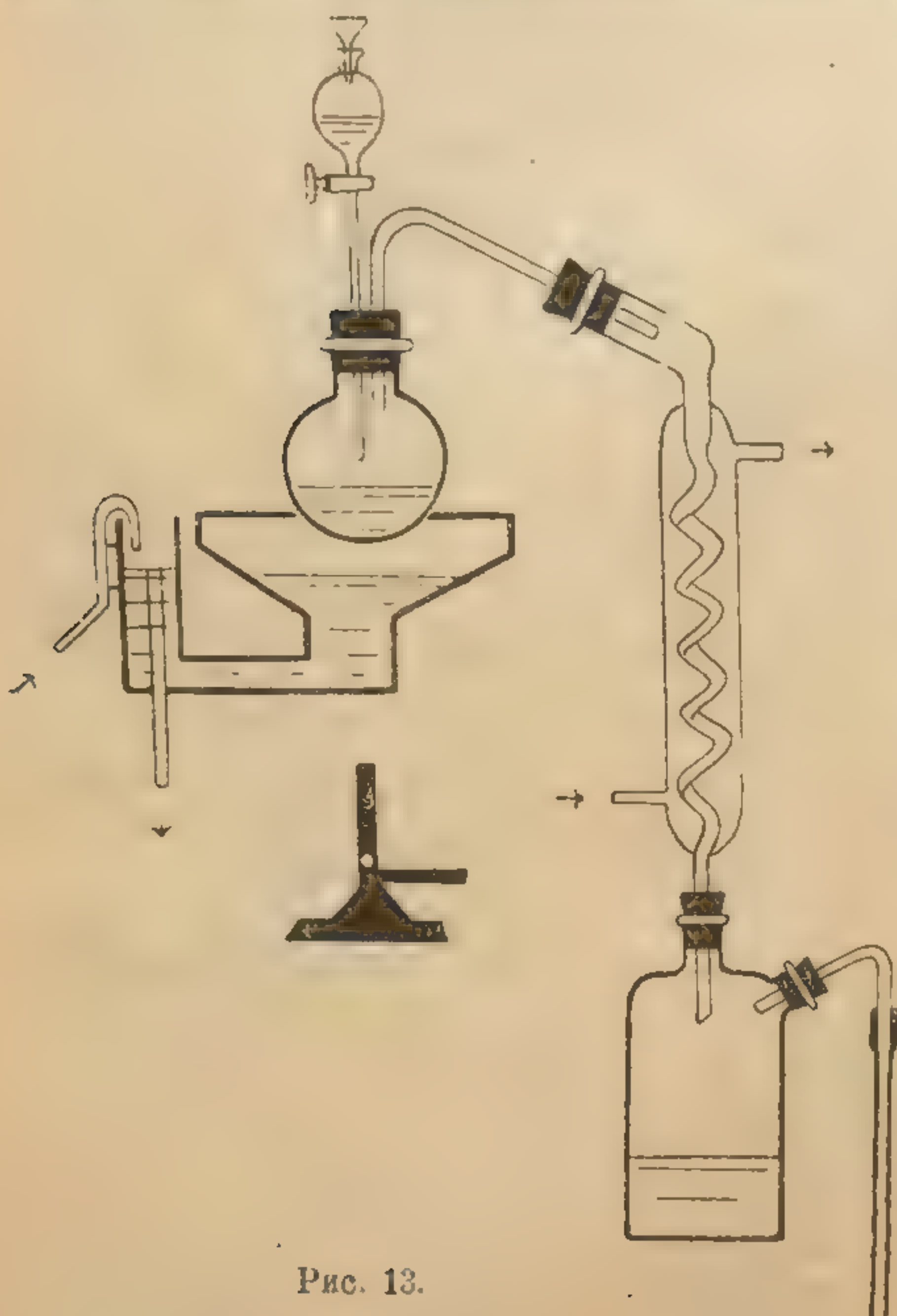


Рис. 13.

гонка, нагревают на медной сетке. Обыкновенно сначала перегоняются небольшие количества бензола и воды, которые следует собрать отдельно; потом термометр быстро поднимается и приблизительно при 200° ²⁾ перегоняется нитробензол, окрашенный в светло-желтый цвет. Его собирают в тарированный приемник. Перегонку следует прекратить, когда содержимое колбы сильно побуреет; остаток представляет, главным образом, динитробензол. Для более совершенной очистки нитробензол можно подвергнуть вторичной перегонке. Выход 70 гр. = 90% теоретического количества.

II. Получение нитробензола в большом масштабе:

200 гр. бензола,

220 гр. азотной кисл. уд. в. 1,456,

286 гр. серной кисл. уд. в. 1,842.

В колбу, емкостью в 1 литр, вливают 200 гр. бензола и к нему прибавляют небольшими порциями при сильном взбалтывании хорошо охлажденную смесь из 220 гр. азотной кисл. уд. в. 1,456 и 286 гр. серной кисл. уд. в. 1,842. Полученную жидкость оставляют стоять 2 часа при температуре 35° — 40° . После этого все содержимое колбы вливают в делительную воронку; верхний слой содержит нитробензол;

¹⁾ См. стр. 35.

²⁾ Если весь столбик ртути погружен в пары, нитробензол перегоняется между 203° и 206° .

Получение:

50 гр. нитробензола,
90 гр. зерненого олова,
250 гр. технической крепкой соляной кисл. (уд. в. 1,166).

В круглодонную колбу, емкостью в 1 литр, вносят 90 гр. зерненого олова и вливают туда же 50 гр. нитробензола; к смеси небольшими порциями прибавляют (вначале по 10 куб. с.) при частом взбалтывании 250 гр. крепкой соляной кисл. Колбу время от времени охлаждают холодной водой, а по прибавлении всего количества соляной кислоты, ее подогревают в течение часа на водяной бане. Конец реакции узнается по исчезновению запаха нитробензола.

Во время операции из раствора часто выделяется оловянная двойная соль анилина: $2C_6H_5NH_2 \cdot HCl + SnCl_4$ в виде белой кристаллической массы. Содержимое колбы тогда разбавляют 150 куб. с. воды до полного растворения соли и жидкость сливают с неизмененного олова. К кислому раствору приливают избыток концентрированного раствора едкого натра до тех пор, пока выделившаяся оловянная кислота не перейдет большей частью в раствор. При этом выделяется анилин в виде масла, которое можно непосредственно извлечь эфиром. Целесообразнее, однако, в этом случае предварительно перегнать основание с водяными парами.

Перегонка с водяным паром (рис. 14). В колбу ¹⁾, емкостью в 2 литра, через пробку с двумя отверстиями вставляют две стеклянных трубки, из которых одна, доходящая до дна колбы, служит для впускания водяного пара, вторая же оканчивается немного ниже пробки и соединена с возможно длинным нисходящим холодильником. Вводная трубка



Рис. 14.

изогнута немного вниз для того, чтобы она доходила до самого низкого места колбы ²⁾. В колбу вливают щелочную жидкость, содер-

¹⁾ Дистилляционную колбу нужно выбрать таких размеров, чтобы жидкость наполняла ее никак не больше половины.

²⁾ Это с той целью, чтобы водяной пар мог увлекать с собой и то масло, которое находится на дне колбы.

жащую анилин, ее ставят наклонно¹⁾ и нагревают на воронке Бабо²⁾. Пар, нужный для перегонки, образуется в жестяном сосуде, снабженном предохранительной трубкой и отводной трубкой, изогнутой под прямым углом.

Отгон собирают в открытой колбе, при этом анилин переходит в виде молочной эмульсии и садится на дно в виде капелек масла. Когда перегон становится прозрачным, тогда разъединяют соединительную каучуковую трубку с парообразователем и только после этого прекращают нагревание. Выделившийся в виде масла анилин отделяют с помощью делительной воронки от водного дистиллята.

Выделение анилина из водного раствора с помощью высаливания³⁾; водный дистиллят экстрагируют 4—5 раз эфиром, предварительно прибавив к нему мелко-истертую поваренную соль⁴⁾. К эфирным вытяжкам присоединяют анилин, отделенный вначале, и раствор высушивают небольшими кусками едкого кали или же прокаленным поташом. На следующий день жидкость фильтруют; эфир отгоняют на водяной бане, и оставшийся анилин очищают перегонкой (рис. 8), собирая в тарированном приемнике фракцию, кипящую 180—183°.

Выход 90—95% теоретического количества.

Свойства: Анилин представляет бесцветную, сильно светопреломляющую жидкость, быстро окрашивающуюся на свету и воздухе в темный цвет. На холоду анилин замерзает и тогда плавится при 8°. Т. к. 183,7°. Уд. в. 1,024 при 16°. При 22° 34,8 куб. с. анилина растворяются в 1000 куб. с. воды; наоборот, 1000 куб. с. анилина растворяют 52,2 куб. с. воды. Он смешивается с эфиром, спиртом, бензолом. Сам анилин не находит терапевтического применения; анилиды же являются важными целебными средствами. Анилин имеет большое техническое значение.

Реакции на анилин: 1) При прибавлении к разбавленному водному раствору свободного анилина нескольких капель отфильтрованного раствора хлорной извести, появляется сине-фиолетовое окрашивание. Если имеется соль анилина, реакцию проводят следующим образом: к водному раствору соли анилина, находящемуся в пробирке, прибавляют эфира⁵⁾ и раствор щелочи, смесь взбалтывают,

¹⁾ Чтобы брызги жидкости не попадали в холодильник.

²⁾ Она не должна касаться стенок и дна воронки Бабо.

³⁾ Многие вещества в конц. нейтральных растворах солей гораздо менее растворимы, чем в чистой воде и поэтому они могут быть выделены из их водных растворов прибавлением солей. Теоретическую часть см. *Einführung in die physikalische Chemie von Dr. James Walker. 1904 г. стр. 485.*

⁴⁾ Вместо поваренной соли часто при высаливании прибавляют поташ, также сернокислый аммоний.

⁵⁾ В тех случаях, когда экстрагируемое вещество, выделяется в свободном виде лишь по прибавлении нужного реактива, рекомендуется вначале, до прибавления

отделяют эфирный слой с помощью капиллярной пипетки (рис. 15) и вливают его в чистую, теплую воду. После испарения эфира жидкость охлаждают и прибавляют к ней раствор хлорной извести.

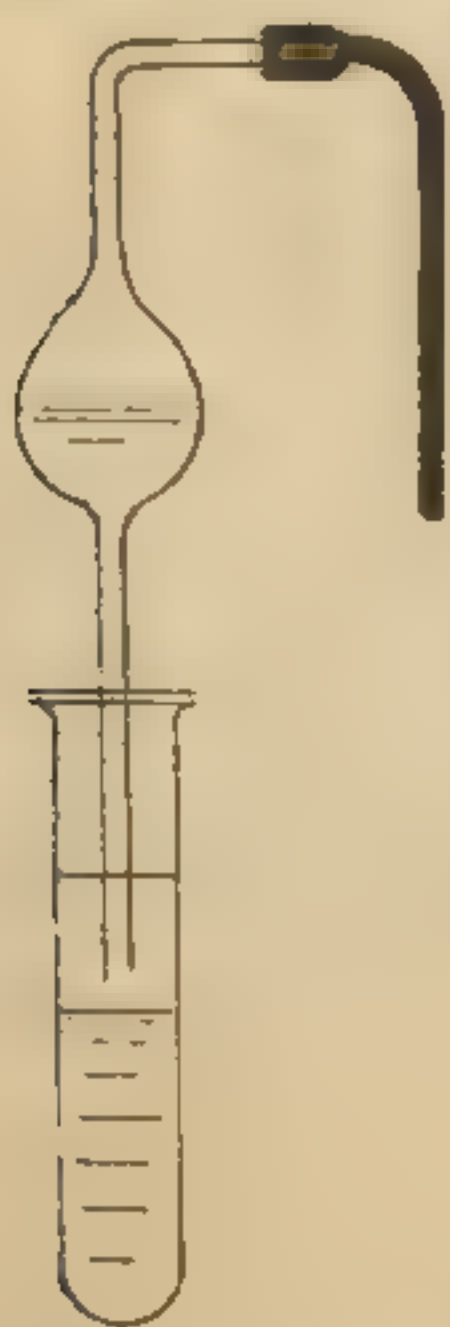
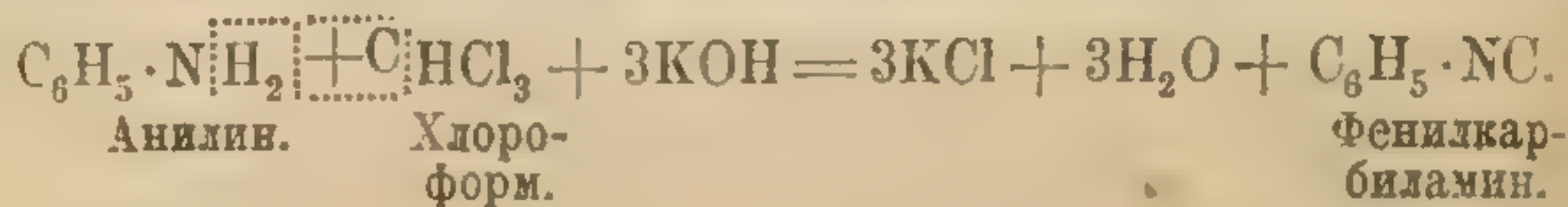


Рис. 15.

2) В пробирке нагревают (под тягой) смесь из 2 капель анилина и 5 капель хлороформа с небольшим количеством спиртовой калийной щелочи. При этом моментально появляется в высшей степени неприятный (изонитрильный) запах фенолкарбиламина:

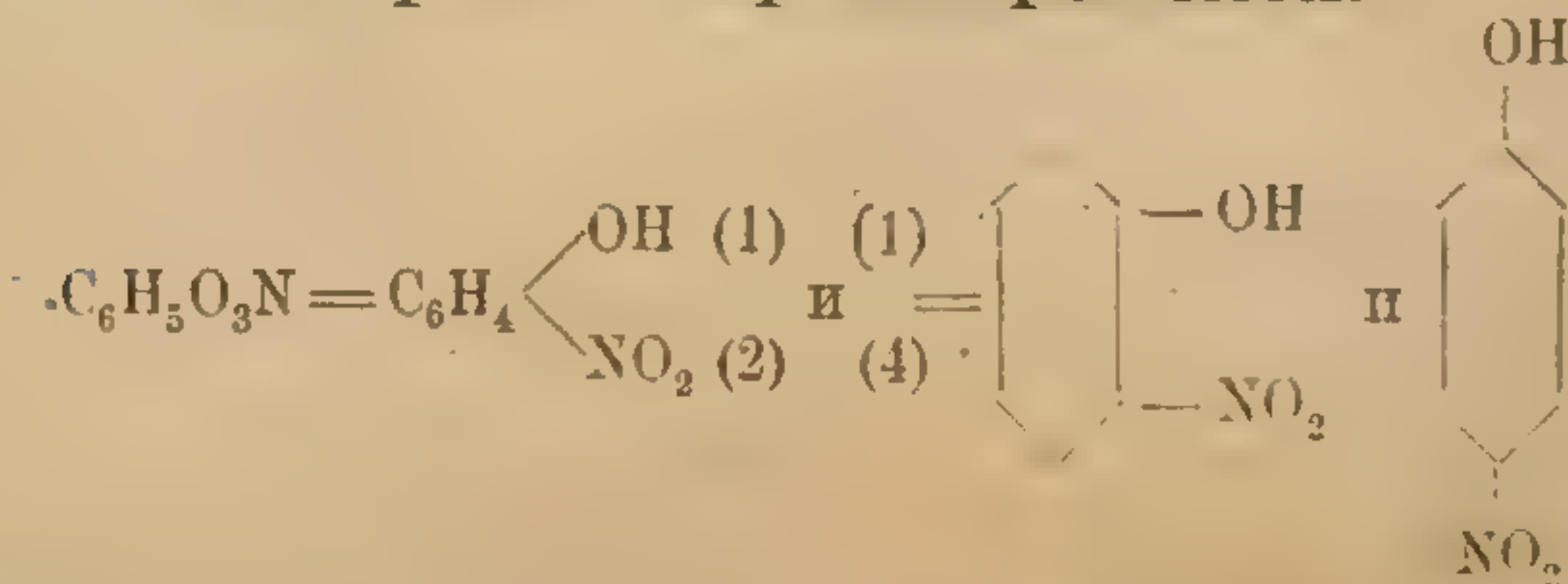


Испытание: На примеси углеводородов и нитробензола: в пробирку вливают 1 куб. с. анилина, туда же прибавляют 2 куб. с. соляной кисл.; при этом должен получиться совершенно прозрачный раствор.

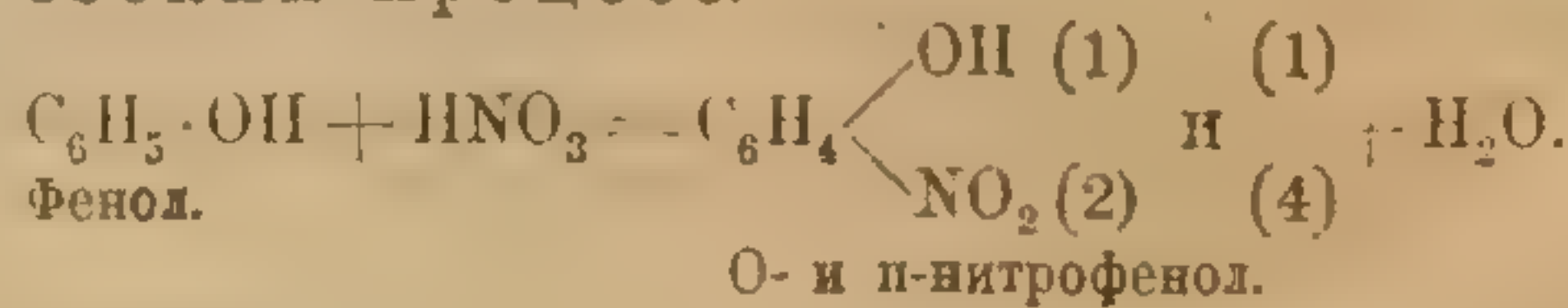
Чистота анилина узнается кроме того по его т. к. и уд. весу (см. выше свойства).

Литература: Roussin: C. R. (1861) 52, 797; Beilstein: Lieb. Ann. (1864), 130 244; G. Schulz: Chemie des Steinkohlentheers, 3. Aufl. (1900), 65.

4. Орто- и пара-нитрофенол:



Химический процесс:



Получение ¹⁾:

- 50 гр. фенола,
- 5 куб. с. воды,
- 300 гр. азотной кисл. уд. в. 1,11,
- 300 куб. с. 10% раствора едкого натра,
- животный уголь.

последнего, влить экстрагирующую жидкость, так как в этих условиях выделяющиеся вещества растворяются быстрее.

¹⁾ Получение п-нитрофенола см. стр. 41.

К 300 гр. азотной кисл. уд. в. 1,11, находящимся в толстостенном стакане, охлаждаемом снаружи водой, приливают по каплям из капельной воронки при постоянном помешивании нагретую смесь из 50 гр. фенола с 5 куб. см. воды ¹⁾. Жидкость с самого начала окрашивается в темно-коричневый цвет и, спустя короткое время, уже начинает выделять темную смолообразную массу. Полученную смесь оставляют несколько часов стоять в холодном месте, часто помешивая ее. Большую часть водного раствора сливают с выделившегося на дне стакана слоя масла, промывают маслообразную жидкость небольшим количеством воды, прибавляют $\frac{1}{2}$ литра воды и перегоняют с водяным паром ²⁾. Орто-нитрофенол переходит в виде желтого, быстро затвердевающего масла ³⁾. Когда взятая из дистиллата проба при охлаждении не будет больше выделять о-нитрофенола, приемник меняют. Для полного удаления о-нитрофенола из остающегося п-нитрофенола, перегонку продолжают до тех пор, пока отгон еще будет окрашен в желтый цвет. Выделившийся о-нитрофенол отфильтровывают, промывают водой, отжимают на глиняной тарелке и высушивают в эксикаторе ⁴⁾. В таком виде он совершенно чист, но в более красивой форме (в виде длинных, блестящих игл) он может быть получен перекристаллизацией из разбавленного спирта.

Для получения пара-нитрофенола кипятят смолообразный остаток, находящийся в перегонной колбе, с 300 куб. см. 10%-ного раствора едкого натра и небольшим количеством животного угля, фильтруют и выпаривают горячий, темный фильтрат до тех пор, пока капля жидкости не будет затвердевать. После этого полученное вещество охлаждают и выделившийся п-нитрофенолят натрия:

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{NO}_2 (1) \\ \diagdown \text{ONa} (4) \end{matrix} + 4\text{H}_2\text{O}$$
, отсасывают, промывают 10%-ным раствором едкого натра и отжимают на глиняной тарелке. Если цвет его не чисто желтый, то его растворяют в небольшом количестве воды и осаждают прибавлением конц. раствора едкого натра: осадок отсасывают и растворяют в воде. Из горячего водного раствора чистого натриевого фенолята п-нитрофенол выделяется кислотами в виде масла, застывающего в кристаллическую массу. После перекристаллизации из разбавленной соляной кислоты п-нитрофенол получается совершенно бесцветным.

¹⁾ Смесь предварительно нагревают до тех пор, пока она не станет жидкой.

²⁾ См. стр. 5.

³⁾ Если перегоняемое вещество сгустится в холодильнике в кристаллы, то их можно удалить, прервав на короткое время ток холодной воды в холодильнике для того, чтобы трубка холодильника нагрелась, после чего следует пускать воду медленно, иначе нагретый холодильник может лопнуть.

⁴⁾ см. ниже.

Кристаллизация ¹⁾. При перекристаллизации веществ надо соблюдать следующие условия:

1) Необходимо выбрать такой растворитель, который растворял бы вещество при повышенной температуре возможно больше, а на холоду возможно меньше и при том химически не изменял бы перекристаллизуемого вещества.

2) Для того, чтобы получить возможно концентрированный раствор, надо вначале ознакомиться со степенью растворимости данного вещества по литературным указаниям или же самому проделать опыт с небольшим количеством в пробирке.

3) Целесообразнее нагревание производить в круглодонных колбах (с об-

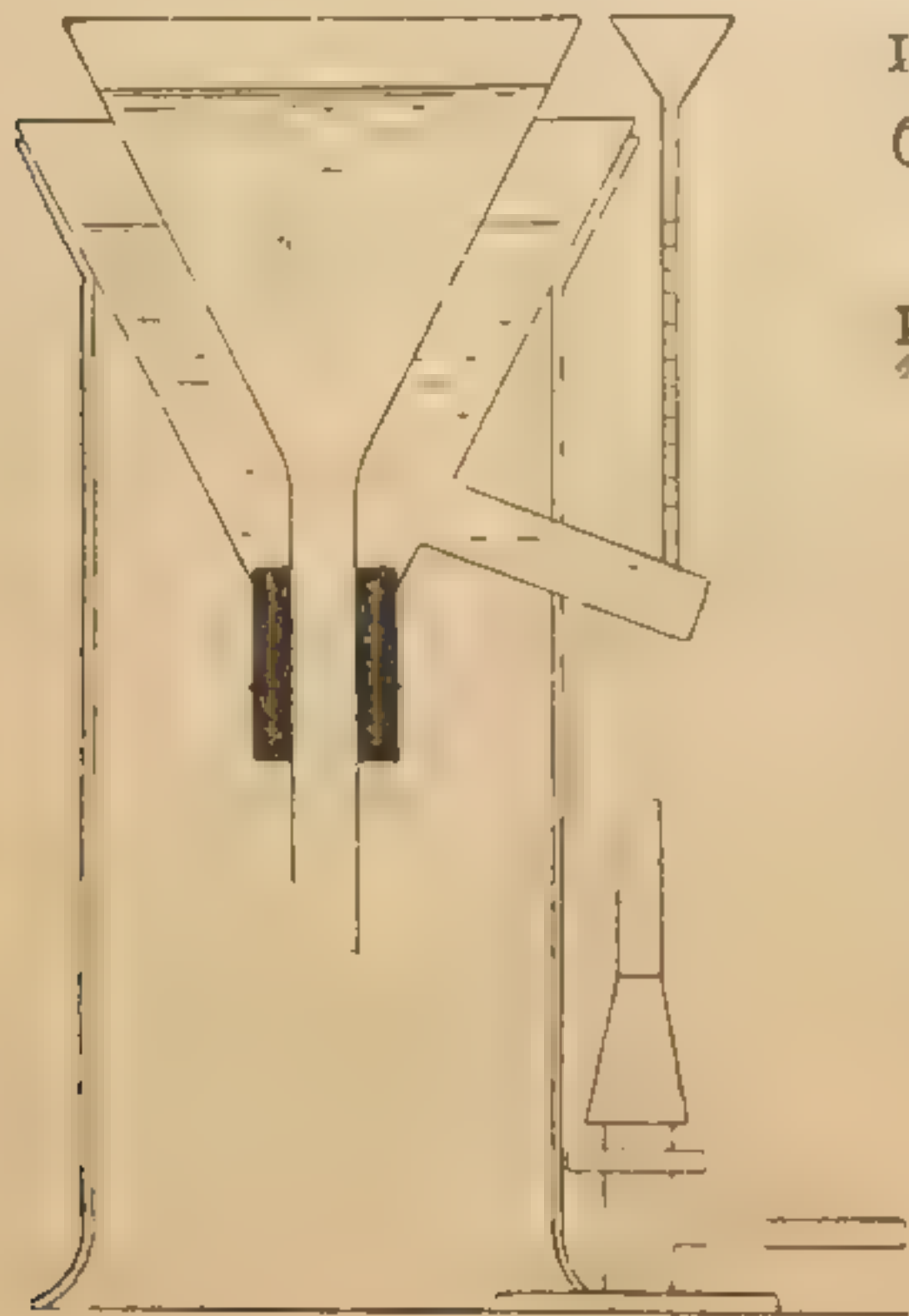


Рис. 16.

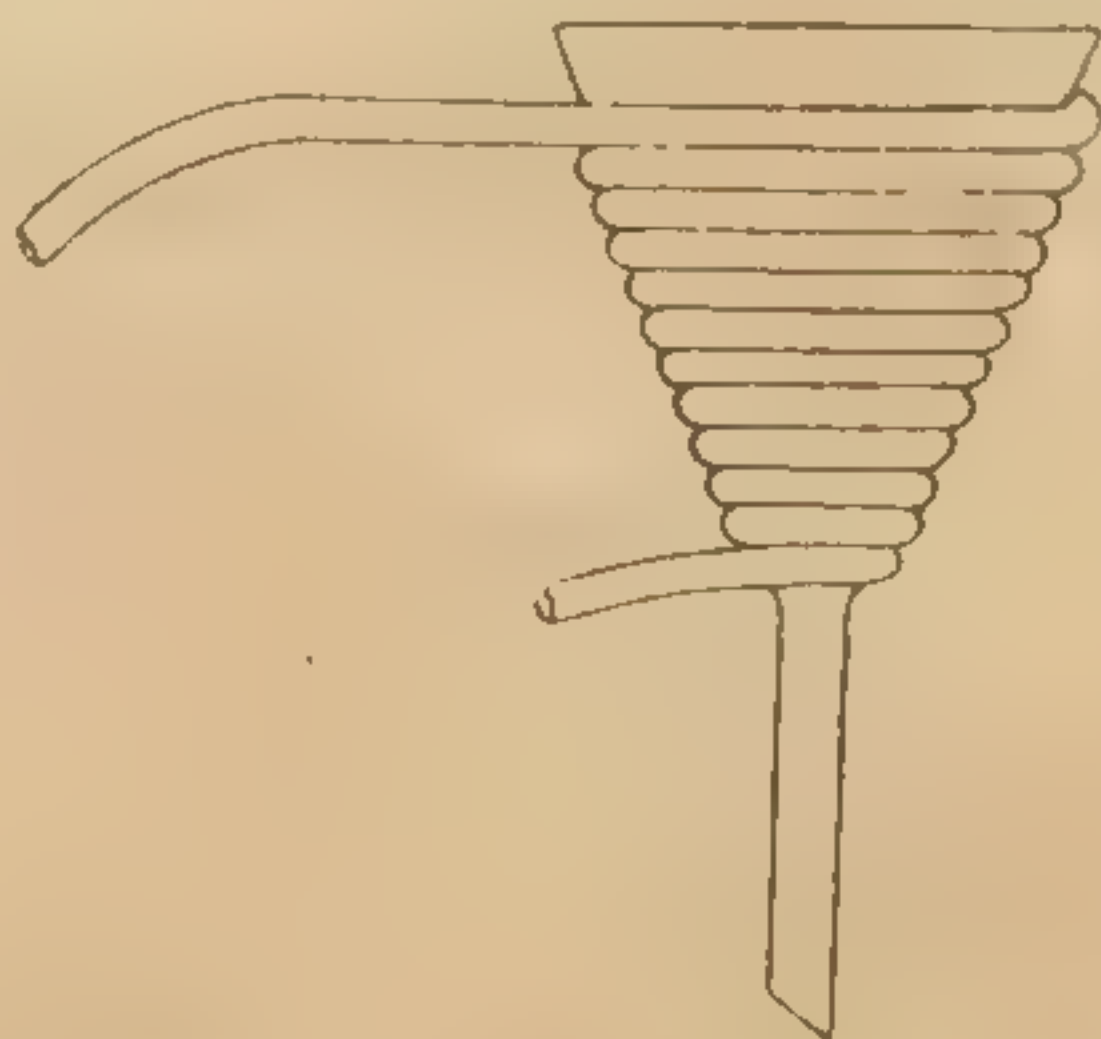


Рис. 17.

ратным холодильником, или с трубкой, или же в открытой колбе. в зависимости от растворителя) и фильтровать через складчатый фильтр в стакан или в колбу Эрленмейера ²⁾. При работах с большими количествами, чтобы избежать охлаждения и кристаллизации во время фильтрования, рекомендуется пользоваться Плантамуrowsкой воронкой ³⁾ (рис. 16), в которой стеклянная воронка окружена горячей водой или же можно окружить воронку спирально свернутой свинцовой трубкой, по которой идет горячая вода (рис. 17).

¹⁾ Для кристаллизации применяются, главным образом, следующие растворители: вода, винный спирт, эфир, бензол (толуол, ксилол), петролейный эфир, лигроин, ледяная уксусная кислота, муравьиная кислота, уксусный эфир, хлороформ, четыреххлористый углерод (CCl_4), сероуглерод, ацетон; реже: метиловый и амиловый алкоголь, нитробензол, хлоробензол, бромистый этилен и др.; часто также применяются смеси вышеуказанных жидкостей.

²⁾ Плоские чашки (или, так называемые, кристаллизаторы) применяются при кристаллизации через испарение.

³⁾ При фильтрации горючих растворителей надо гасить находящийся вблизи огонь.

4) Чистые мелкие кристаллы получаются при быстром охлаждении и помешивании: крупные кристаллы, хорошо образованные, — при медленном, спокойном охлаждении.

5) Перекристаллизацию надо повторять до тех пор, пока точка плавления вещества ¹⁾ больше не будет изменяться и будет достаточно резкой.

6) Сгущением маточных растворов (их не надо выливать) можно получить еще значительные количества менее чистого препарата. При выпаривании до суха все примеси опять выделяются.

7) Если вещество кристаллизуется черезчур медленно, рекомендуется раствор поставить в охлаждающую смесь. Кристаллизации содействует трение стеклянной палочкой, заражение готовым кристалликом того же вещества и, наконец, долгое стояние.



Рис. 18.

Очищение животным углем ²⁾. Для удаления окрашенных примесей при перекристаллизации после растворения прибавляют небольшое количество очищенного животного угля, кипятят несколько минут и фильтруют. Если раствор все еще окрашен, операцию повторяют.

Для того, чтобы очистить животный уголь его кипятят с раствором едкого натра, с соляной кислотой, с водой и со спиртом до тех пор, пока эти реактивы перестанут окрашиваться, тогда его отсасывают и высушивают на водяной бане.

Фильтрация. 1) В тех случаях, когда осадок невелик и нужен только фильтрат, большую часть фильтруют через складчатый фильтр; если же нужен осадок, его отсасывают посредством насоса на

¹⁾ Об определении т. пл. см. ниже.

²⁾ Теоретическую часть см. *Lied. Ann.* 357, 95 ст. F. Glasner'a и W. Suida: Ueber die Ursachen der Entfärbung von gefärbten Flüssigkeiten durch verschiedene Kohlen.

фарфоровой пластинке Витта (рис. 18) или же на воронке Бюхнера¹⁾ (рис. 19). Большие количества можно отсасывать на воронке, имеющей вид плоской чашки с продырявленным дном, соединенной с тубулированным цилиндром при помощи каучукового кольца или пришлифованной к нему плоскости (рис. 20).

2) Гладкие складчатые фильтры кладут на воронку таким образом, что края фильтра находятся на 1 см. ниже края воронки; на воронке Бюхнера величина фильтра должна быть меньше величины дна; на пластинке Витта края фильтра, наоборот, должны выступать за края воронки на 1 мм.

3) При фильтровании фильтр должен предварительно смачиваться соответственным растворителем. Фильтр, смоченный бензолом, эфиром и т. д., плохо пропускает воду и наоборот.

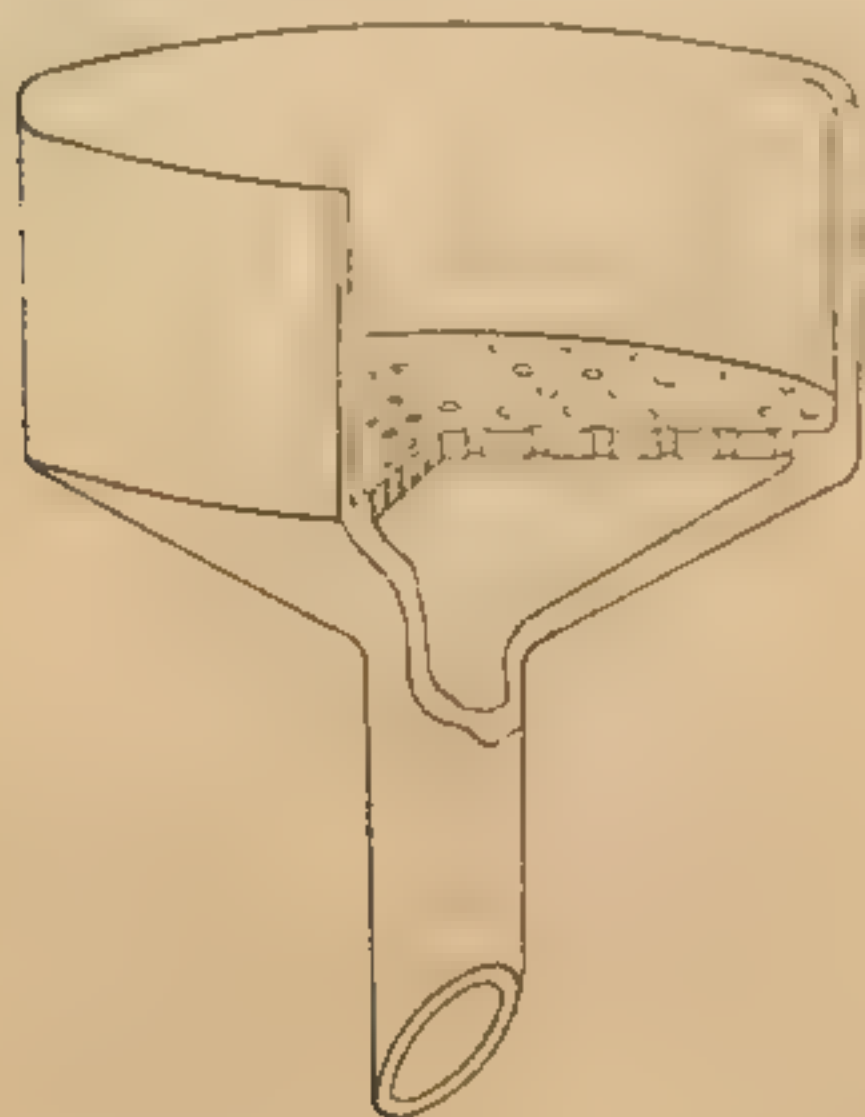


Рис. 19.

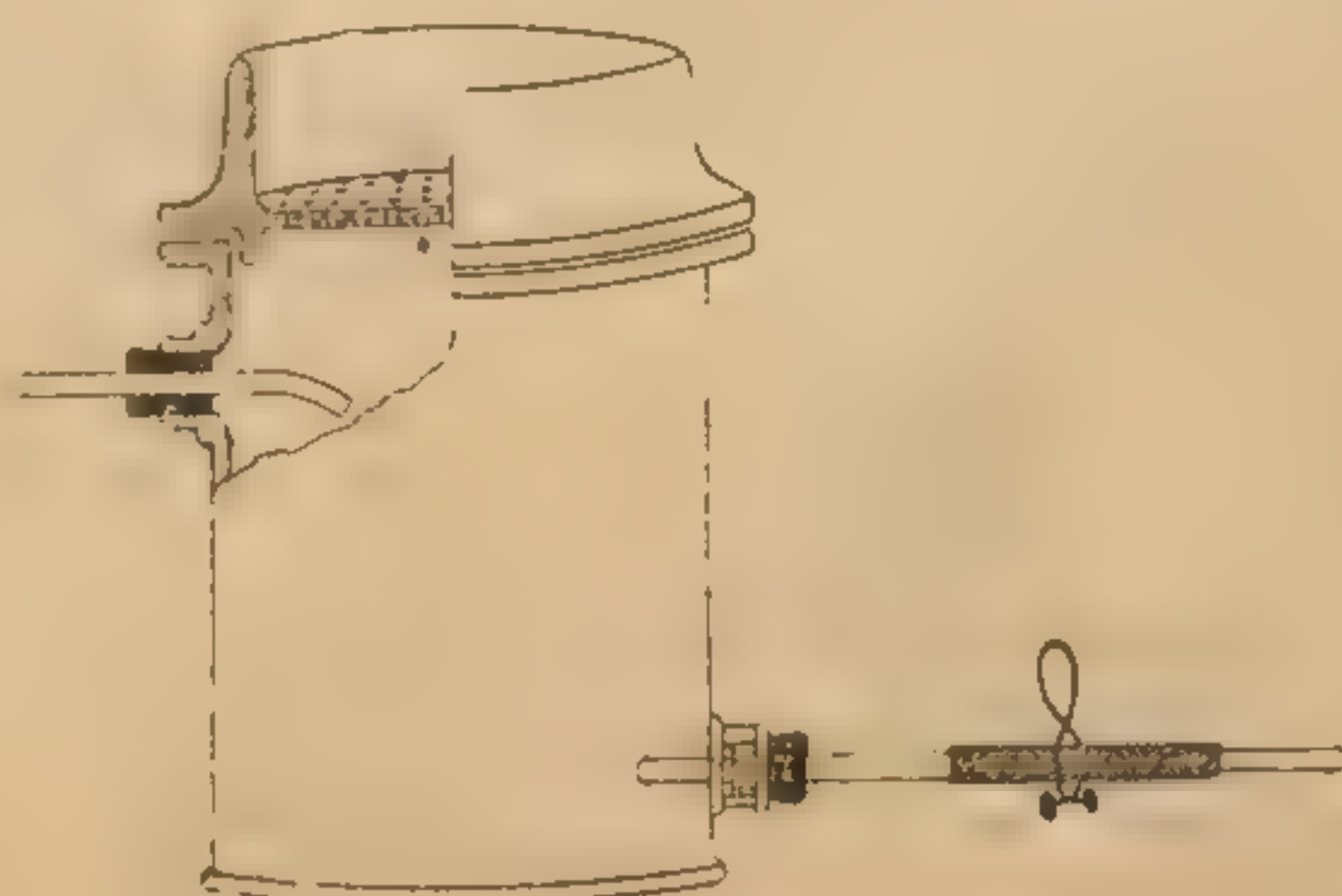


Рис. 20.

4) При фильтровании горячих жидкостей надо воронки и толстостенные сосуды предварительно подогреть; при фильтровании больших количеств применяют воронки, обогреваемые теплою водою (рис. 16 и 17).

5) При фильтрации на холоду применяются воронки, охлаждаемые льдом или охлаждающей смесью (рис. 21).

6) При фильтрации сильно кислых или щелочных жидкостей, применяют фильтровальное полотно вместо фильтровальной бумаги. Если и ткань раз'едается, то берут полотно из нитроклетчатки, которую готовят, действуя на ткань из растительных волокон смесью из азотной и серной кислот. Применяют также стеклянную вату или азбест. Не очень мелкие осадки фильтруются хорошо через фильтровальное полотно (Koliertuch); его натягивают на деревянную раму (рис. 22).

¹⁾ Воронку Бюхнера соединяют с сосалкой при помощи пробки или же при помощи каучукового кольца.

Промывание осадков. Промывание идет лучше, если осадок промывать не на воронке, а в чашке или в стаканчике, прибавляя небольшие порции соответственного растворителя и взбалтывая осадок, после чего его вторично отсасывают.

Трудно испаряющиеся растворители (как ледяная уксусная кислота и т. д.) иногда можно вытеснить смешивающимися с ними легко летучими жидкостями (эфир и т. д.).

Высушивание твердых веществ. Для получения вполне высушенного вещества рекомендуется его хорошо отсосать и отжать на фильтре же. При больших количествах отжимают при помощи пресса (рис. 23), затем осадок переносят на глиняную тарелку или же на фильтровальную бумагу¹⁾ и оставляют на несколько часов, а иногда и на несколько дней.

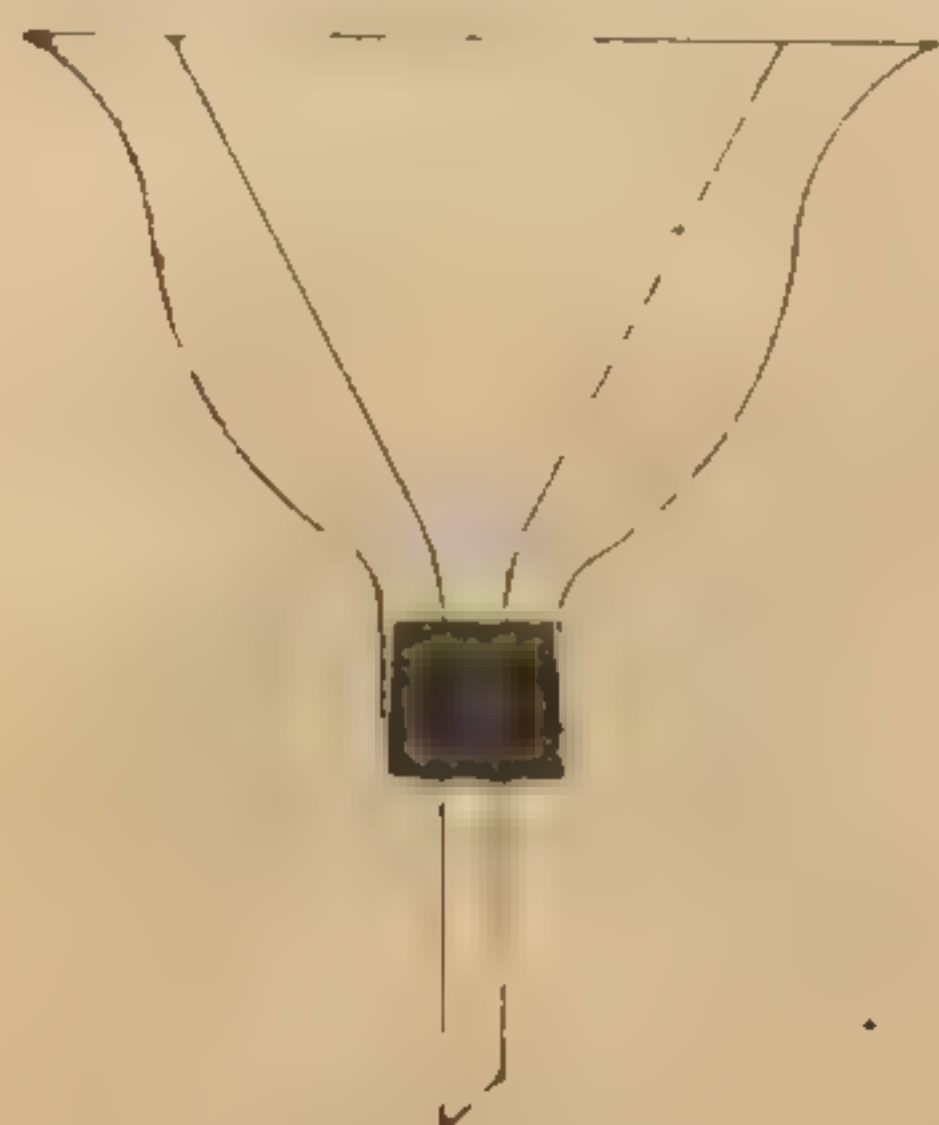


Рис. 21.



Рис. 22.

Вещества, нерастворимые в спирте и эфире, быстро высушиваются после промывания последними.

Гигроскопические вещества высушиваются в эксикаторе (рис. 24) или в вакуум-эксикаторе²⁾ (рис. 25) над крепкой серной кислотой³⁾; если вещество чувствительно по отношению к кислотам, его сушат над натронной известью или над хлористым кальцием. Эксикаторы применяются (кроме удаления влаги) также и для удаления других растворителей: для поглощения хлороформа эксикатор наполняют парафином⁴⁾; для поглощения хлористого водорода или ледяной уксусной кисл.—натронной известью.

¹⁾ Если вещество должно быть анализировано, его переносят в кристаллизатор и высушивают до постоянного веса в эксикаторе или же в сушильном шкафу.

²⁾ Рекомендуется снабдить вакуум-эксикатор хлоркальциевой трубкой.

³⁾ Эксикатор Рейн ардта (рис. 24), в котором высушиваемое вещество находится в верхней части сосуда, построен по более правильному принципу: влажный воздух легче сухого.

⁴⁾ См. Вег. 12, 1294.

Определение температуры плавления. Для этого очень удобен аппарат Гребе¹⁾ (рис. 26). В круглодонную колбочку, наполненную крепкой серной кислотой, погружают пробирку (в верхней ее части должен быть выступ), свободно прилегающую к краям колбочки. В пробирку вливают такое количество серной кислоты, чтобы кислота внутри пробирки и вне ее находилась на одном уровне. Пробирка не должна доходить до дна колбочки. В нее вставляют термометр на пробке, снабженной боковым вырезом для пропуска воздуха. На термометре укрепляют трубочку (рис. 28 представляет трубочку в натуральную величину), в которую насыпают сухого измельченного

вещества; последнее сдавливают при помощи тонкой стеклянной палочки, при этом толщина слоя вещества; не должна превышать

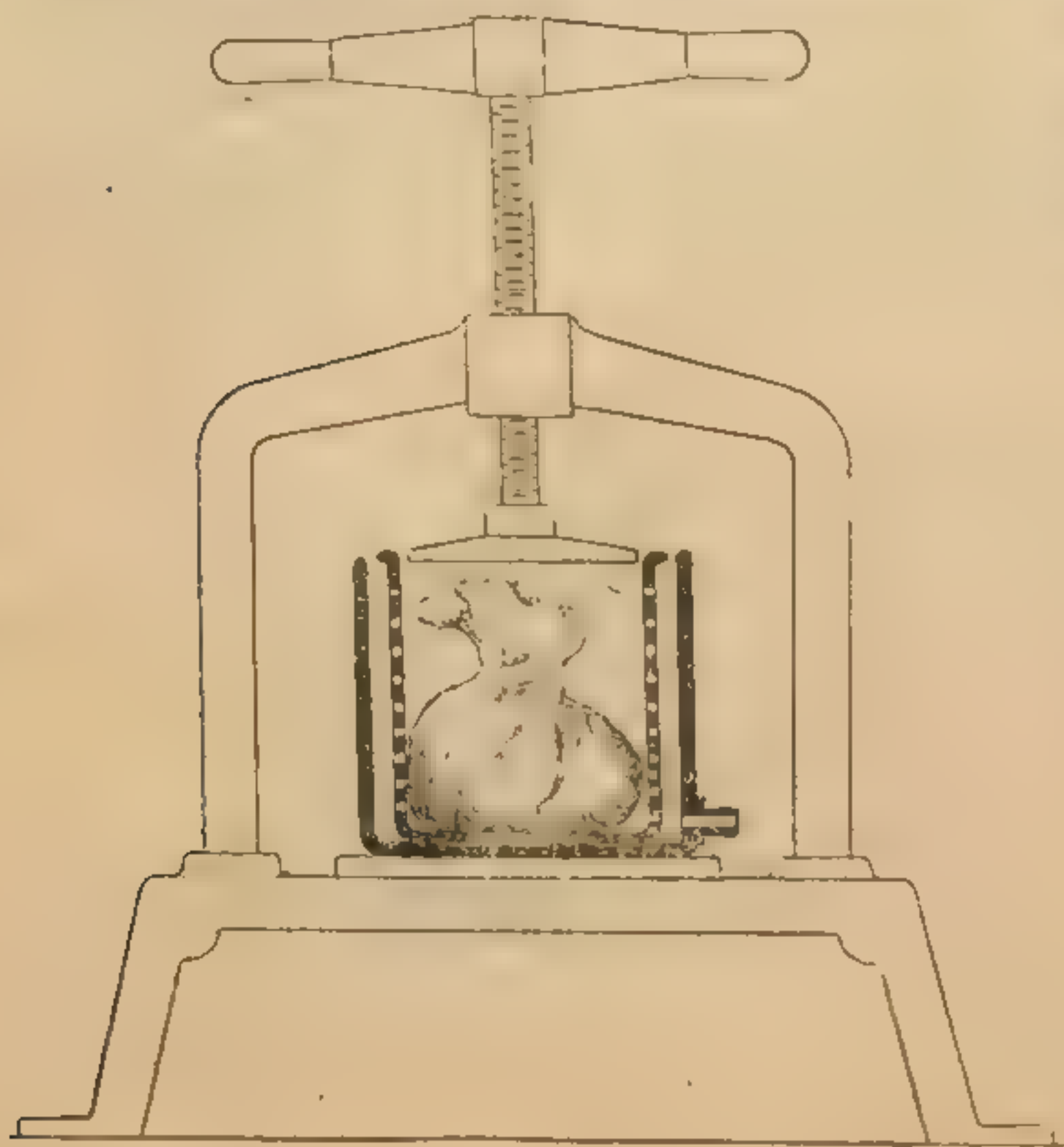


Рис. 23.

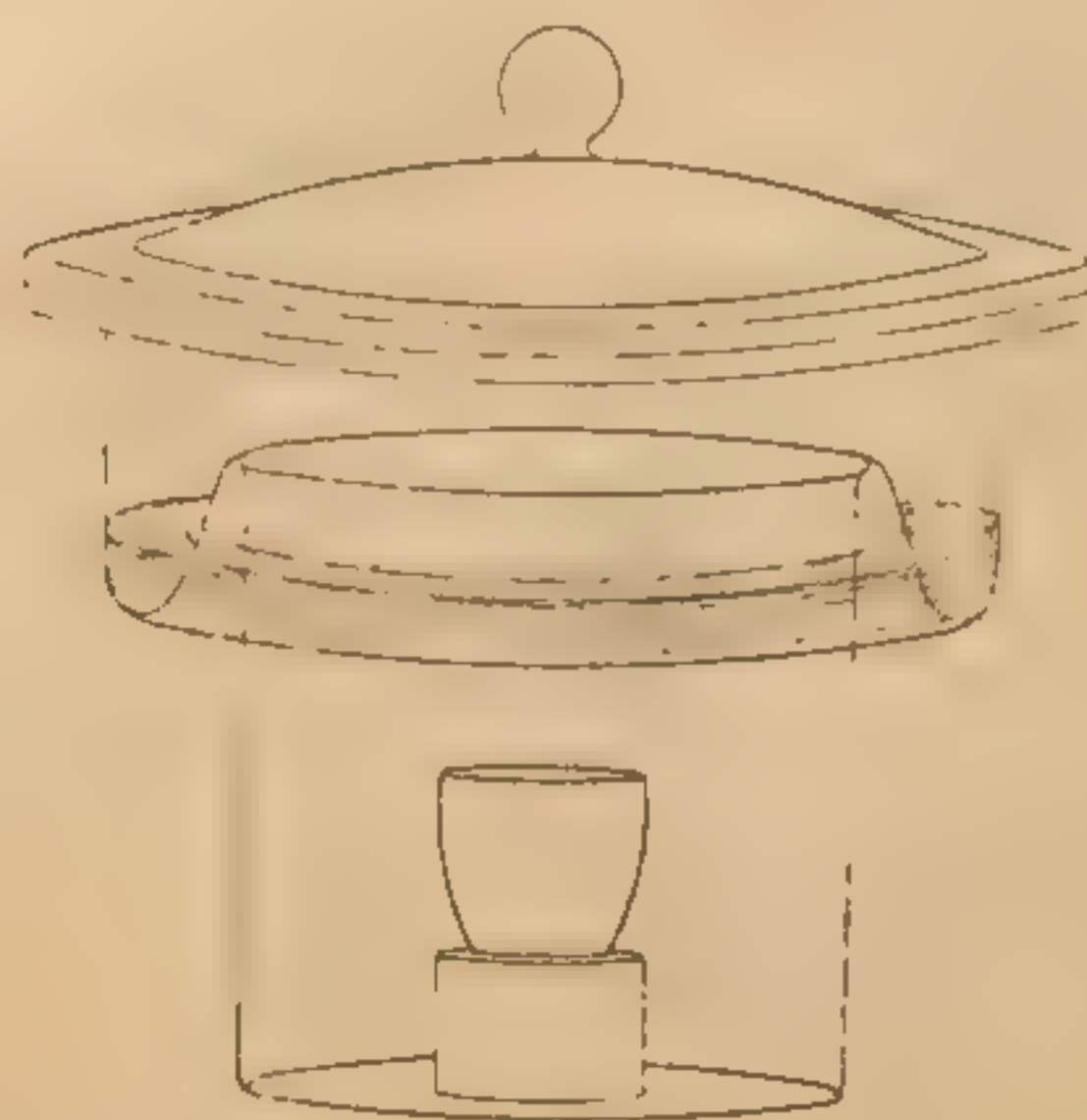


Рис. 24.

1—2 мм. Трубочку укрепляют при помощи капли серной кислоты таким образом, чтобы испытуемое вещество находилось близ середины ртутного шарика. Колбочку медленно нагревают на медной сетке и по мере приближения к точке плавления нагревание ведут настолько медленно, чтобы можно было наблюдать изменение вещества градус за градусом. В противном случае из-за неравномерного нагревания получаются слишком высокие числа.

При точных определениях надо сделать поправку на расширение той части ртутного столбика термометра, которая не погружена в серную кислоту²⁾.

Для низкоплавящихся веществ применяют аппарат, изображенный на рис. 29, представляющий стакан, наполненный водой, снабженный мешалкой и термометром.

¹⁾ Для определения точки плавления пользуются также аппаратом Тиле (рис. 27 см. Бер. 40, 995.

²⁾ См. Lieb. Ann. (1887 г.) 233, 320. Примечание.

Для высокоплавящихся веществ вместо крепкой серной кислоты, в которой можно производить нагревание приблизительно до 270°, аппарат наполняют парафином и тогда в нем можно определять температуру плавления веществ приблизительно до 330°¹⁾.

Вещество можно считать вполне чистым, если оно плавится резко, в пределах от половины до одного градуса.

Смешанная проба²⁾. Содержащиеся в небольшом количестве примеси почти всегда понижают точку плавления вещества и делают ее нерезкой. Благодаря этому можно легко проверить тождественны ли вещества, имеющие одну и ту же точку плавления. Если смесь обоих веществ расплавится при той же температуре, как и сами вещества, то можно заключить, что они тождественны.

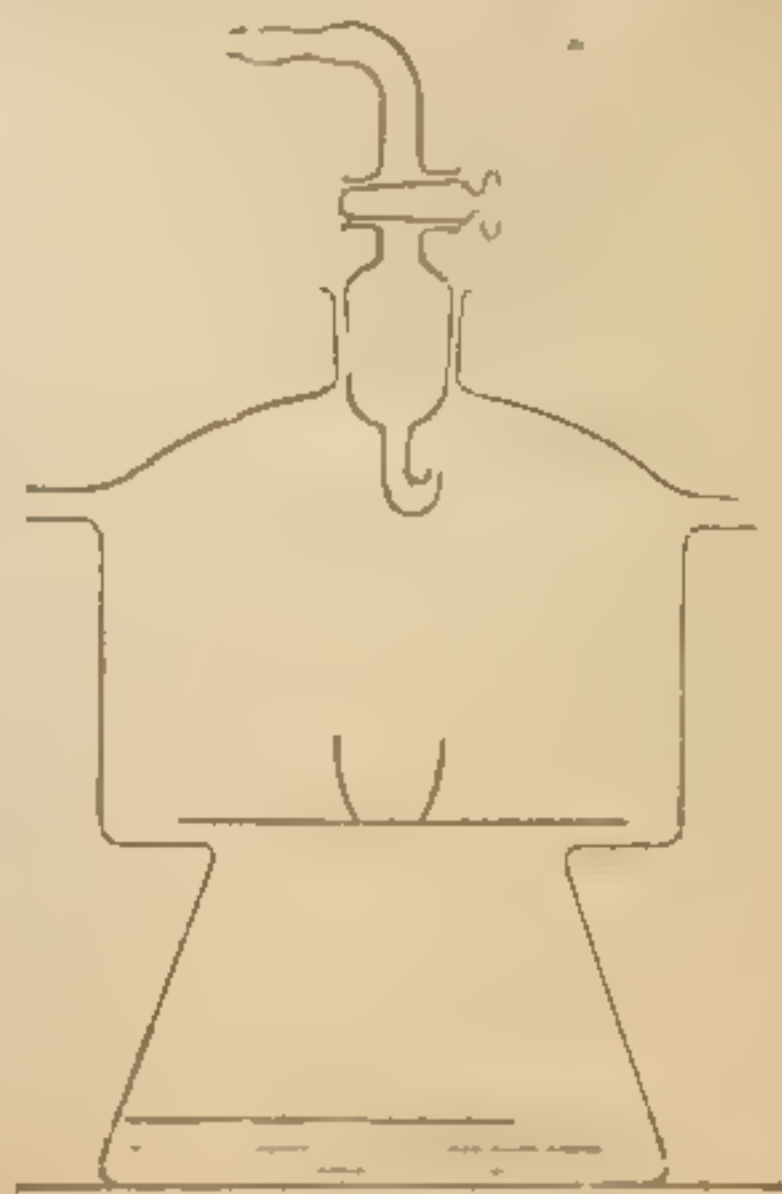


Рис. 25.

Свойства орто- и пара-нитрофенола.

О-нитрофенол:

Желтые призмы, т. пл. 45°, т. к. 214°; с своеобразным запахом.

В холодной воде мало растворим, лучше в горячей; в алкоголе и эфире легко растворим.

Летуч с водяным паром.

П-нитрофенол:

Бесцветные призмы, т. пл. 115°; под водой плавится уже при 48°; без запаха.

В воде сравнительно легко растворим; в алкоголе очень легко.

Не летуч с водяным паром.

Нитрофенолы дают феноляты уже с холодными растворами углекислых щелочей. Пара-нитрофенолят натрия нерастворим в избытке едкого натра.

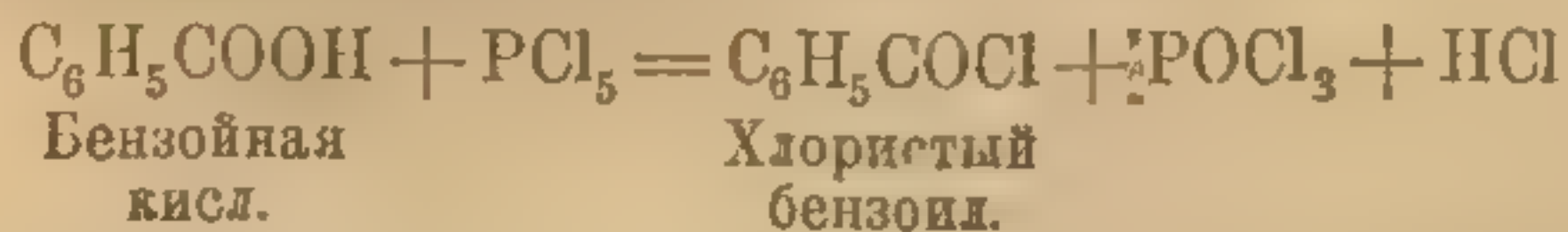
Литература: А. Hofmann: Lieb. Ann. (1857 г.), 103, 347; Salkowski: Lieb. Ann. (1874 г.), 174, 280; Goldstein: Ber. (1878 г.), 11, 1943; Neumann: Ber. (1885 г.), 18, 3320; Kollrepp: Lieb. Ann. (1886 г.), 234, 2; W. Henle: Anleitung für das organisch präparative Praktikum, 1909 г., стр. 20; Handbuch von Beilstein, 3 издание, II том, стр. 679.

5. Хлористый бензоил:



Хлорангидрид бензойной кислоты—

Химический процесс:



¹⁾ В аппарате, наполненном чистым вазелиновым маслом, можно наблюдать т. пл. приблизительно до 360°.

²⁾ См. Мон. 18, 137.

Получение:

61 гр. бензойной кисл.,
110 гр. пятихлористого фосфора.

Для реакции берут колбу, емкостью около 500 куб. см.; в пробку вставляют длинную трубку. В колбу вносят 61 гр. сухой бензойной кислоты и 110 гр. измельченного пятихлористого фосфора¹⁾. Вещества тщательно перемешиваются сильным встряхиванием колбы. Обыкновенно реакция начинается сама собою; в противном случае смесь слабо подогревают. Реакция сопровождается саморазогреванием и обильным выделением хлористого водорода. Когда прекратится выде-

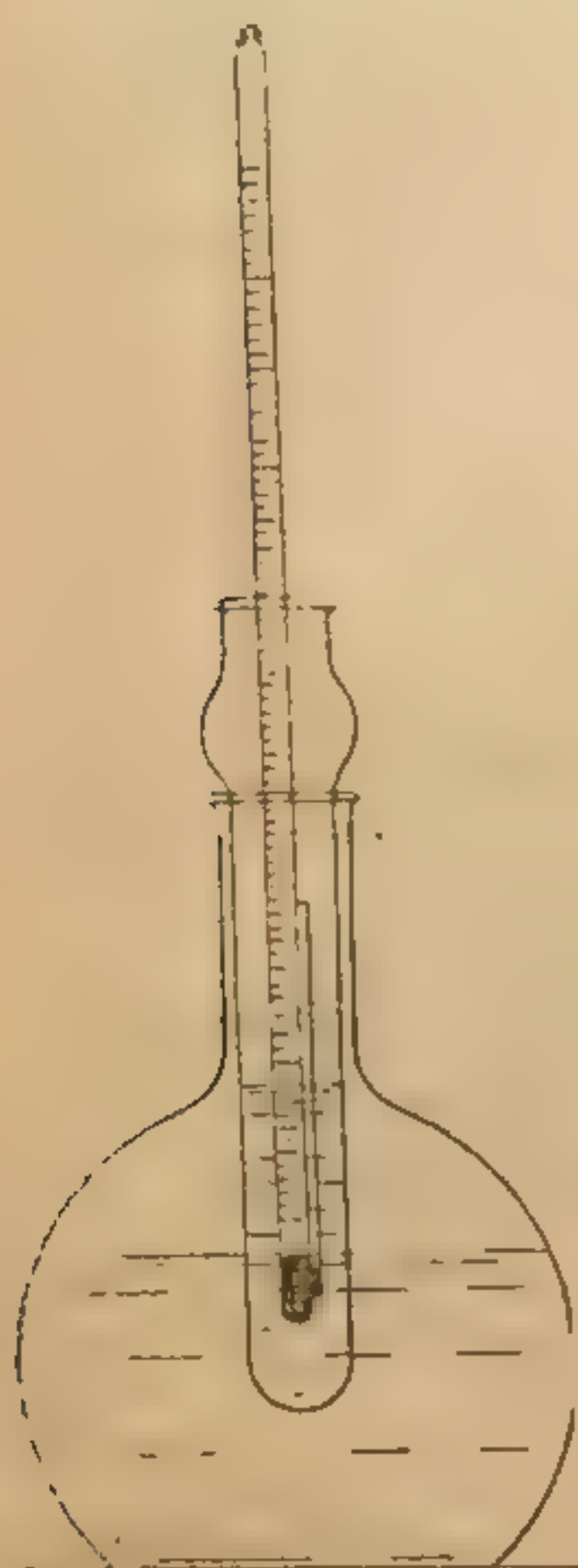


Рис. 26.



Рис. 27.



Рис. 28.

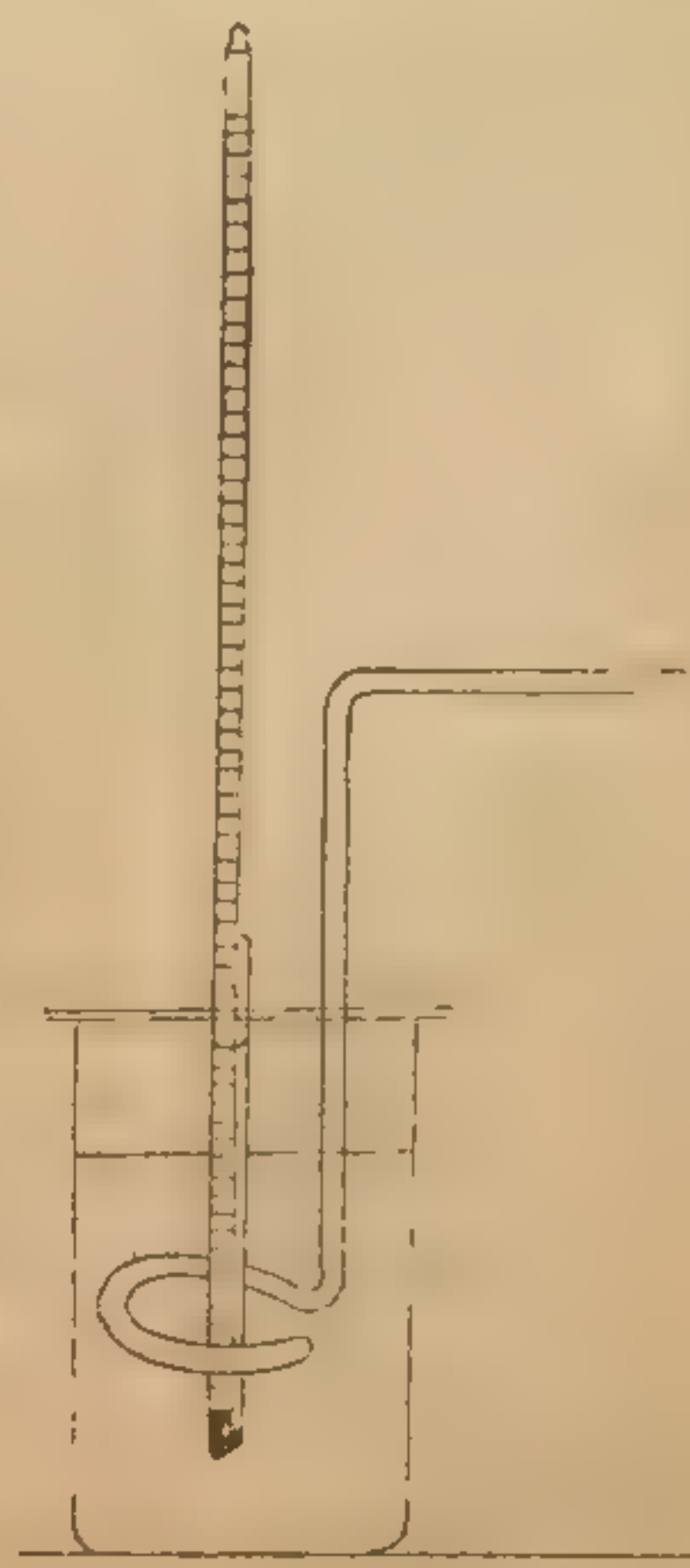


Рис. 29.

ление хлористого водорода, колбу подогревают в течение 15 минут на кипящей водяной бане. Полученная жидкая смесь состоит из хлористого бензоила (т. к. 199°), хлорокиси фосфора (т. к. 110°) и небольшого количества неизменившегося пятихлористого фосфора. Продукты эти разделяются многократной дробной перегонкой, для чего берут круглодонную колбу, соединенную с дефлегматором; в качестве холодильника применяют длинную стеклянную трубку (воздушный холодильник).

Выход 90% теоретического количества.

Дробная (фракционированная) перегонка, характеризуется тем, что при перегонке следят за температурой кипения смеси и по

¹⁾ Все операции, в том числе и взвешивание пятихлористого фосфора, производятся под тягой.

мере повышения температуры меняют приемники, дробя таким образом смесь на несколько частей (фракций). При перегонке двух жидкостей вначале переходит смесь, содержащая много низкокипящего вещества и лишь немного высококипящего; температура кипения смеси все время повышается (более или менее медленно) и по мере ее повышения переходят смеси, в которых количество высококипящей жидкости все более и более увеличивается; в конце же переходит смесь, состоящая главным образом из высококипящего вещества и небольшого количества низкокипящего. Полное разделение составных частей поэтому не может быть осуществлено путем однократной дробной перегонки¹⁾. Но многократной перегонкой отдельных фракций, при чем следующая по температуре кипения фракция вливается в перегонную колбу, когда температура кипения предыдущей подымается до пределов ее кипения, можно получить большие фракции, которые будут содержать почти исключительно лишь отдельные составные части смеси.

Для разделения продуктов дробной перегонки в данном случае поступают следующим образом: интервал между точками кипения ($110-200^{\circ}$) делят на три равные части; сначала собирают погон, который переходит до 140° — фракция I; затем в другом приемнике — погон, переходящий при $140-170^{\circ}$ — «фракция II»; и, наконец, то, что переходит от $170-200^{\circ}$ — «фракция III». Количества полученных трех фракций не особенно отличаются друг от друга. Затем подвергают «фракцию I» (уже в меньшей колбе) новой перегонке, собирая часть, кипящую до 140° , в чистом приемнике I; когда достигнута температура 140° , прибавляют к оставшемуся в колбе «фракцию II» и продолжают перегонку. Часть, переходящую до 140° собирают в приемнике I, то что кипит от 140° до 170° — в приемнике II. Когда термометр покажет 170° к оставшемуся в колбе прибавляют «фракцию III» и опять подвергают перегонке, собирая часть, кипящую до 170° , в приемнике II, а то, что кипит от 170° до 200° — в приемнике III. Таким образом опять получились три фракции, как и после первой перегонки, однако, обе крайние фракции (I и III) увеличиваются по количеству на счет средней фракции и большая часть этих фракций кипит ближе к истинным точкам кипения чистых веществ, чем при первой перегонке. Наконец, обе крайние фракции, каждую отдельно, подвергают еще раз перегонке и собирают погону, переходящие близко к правильной точке кипения (в нашем случае собирают погону $105-115^{\circ}$ и $195-205^{\circ}$).

Число собираемых фракций и количество перегонок зависит от интервала между точками кипения, от числа разделяемых веществ,

¹⁾ За исключением того случая, когда примеси содержатся в ничтожном количестве или когда точки кипения составных частей отстоят друг от друга очень далеко.

от соотношения их количеств и, наконец, от требуемой степени очищения.

Фракционировка с дефлегматором. Разделение смеси жидкостей достигается скорее и полнее, если при перегонке пользоваться дефлегматором¹⁾, так как в последнем, прежде чем пары поступят в холодильник, уже происходит разделение составных частей смеси, следующим образом: нагревая перегонную колбу, соединенную с дефлегматором (рис. 34), выделяющиеся из нее пары проходят через первый шарик дефлегматора и, охладившись на его поверхности,

сгущаются в жидкость. Продолжающиеся выделяться в колбе пары, имеющие более высокую температуру, чем та, при которой кипели

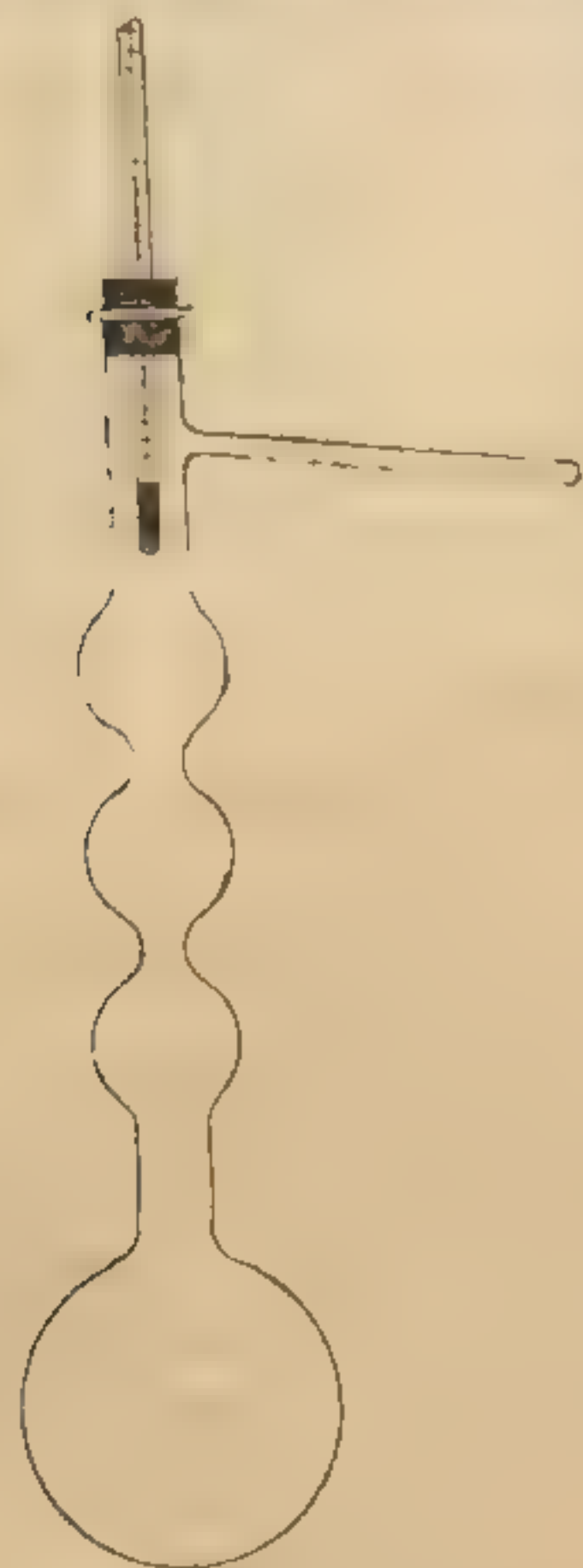


Рис. 30.

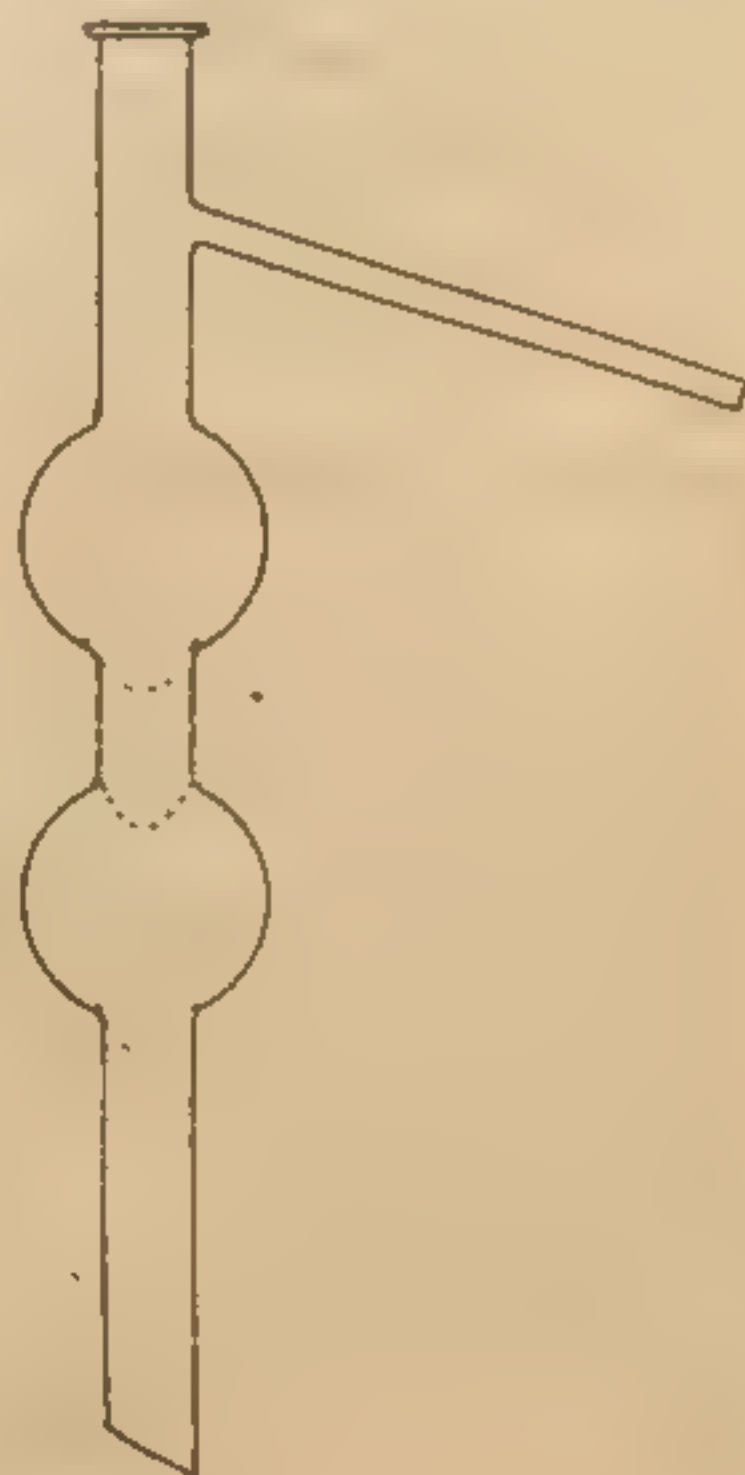


Рис. 31.



Рис. 32.

пары, сгустившиеся в 1-м шарике в жидкость, проходя через слой жидкости, находящейся в шарике дефлегматора, доводят ее снова до кипения, а сами сгущаются в жидкость, отчасти стекающую обратно в колбу. Таким образом, в 1-м шарике происходит вторичная дробная перегонка маленькой фракции, в нем сгустившейся. Соответственно вышесказанному при этой второй перегонке переходящая в пар в начале кипения часть смеси обогащается низкокипящей компонентой смеси. Во втором шарике происходит новая дробная перегонка, а следовательно, и новое обогащение закипающих паров низкокипящей компонентой. В каждом шарике дефлегматора происходит новая дробная перегонка. Поэтому уже в каждом шарике дефлегматора достигается разделение низкокипящих веществ от вышекипящих, так что

¹⁾ В технике большие аппараты подобного рода называются ректификационными колонками.

одна перегонка с дефлегматором может заменить многократную ¹⁾ дробную перегонку из колбы для фракционирования (без дефлегматора).

В дефлегматоре Вюрца-Линнемана (рис. 31) в суженных частях находятся платиновые сетки, чем достигается более быстрая передача тепла, а поэтому и более полное сгущение труднее летучих веществ. Подобно сеткам Линнемана ²⁾ действуют стеклянные бусы, наполняющие дефлегматор Гемпеля ³⁾ (рис. 32). Но при работах с этими дефлегматорами требуется временное прерывание кипения для того, чтобы жидкость, собравшаяся между сетками или бусами, могла стечь обратно в колбу. Лебель и Геннинггер ⁴⁾ устранили это неудобство тем, что в их аппарате (рис. 30) жидкость, сгущающаяся в шариках, постоянно стекает в колбу по трубке, припаянной с боку.

Когда колбу нельзя соединить с дефлегматором при помощи пробки (если пары жидкости действуют на пробку или же если последняя сгорает из-за высокой температуры), тогда можно пользоваться аппаратом Ладенбурга (рис. 30), в котором дефлегматор непосредственно припаян к шейке колбы ⁵⁾.

Постоянно кипящие смеси. Даже и при большой разности точек кипения смеси веществ возможны случаи, когда разделение жидкостей дробной перегонкой оказывается невозможным. Это—в тех случаях, когда жидкости образуют смеси, обладающие постоянной точкой кипения; так, напр., винный спирт (т. к. его $78,3^{\circ}$), содержащий 96 весовых процентов или 97,4 объемных процентов имеет постоянную точку кипения $78,15^{\circ}$. Поэтому при помощи дробной перегонки (ректификации) водного винного спирта нельзя получить абсолютного безводного спирта.

¹⁾ В зависимости от устройства дефлегматора, от числа его шариков и их размеров, высоты колонки и проч. достигается более или менее совершенное разделение отдельных составных частей.

²⁾ В дефлегматоре Глинского (рис. 33) вместо платиновых сеток применяются стеклянные шарики (G. Glinsky: Lieb. Ann. 175, 381).

³⁾ Аппарат Гемпеля очень хорошо работает, притом его отличает простота устройства.

⁴⁾ J. A. Le Bel и A. Henninger: Ber. (1874 г.), VII, 1084.

⁵⁾ Подробнее о дефлегматорах см. Die Methoden der organischen Chemie von Weyl: 1909 г., т. I, часть общая, стр. 286; Ost: Lehrbuch der chemischen Technologie; ст. Шуль-

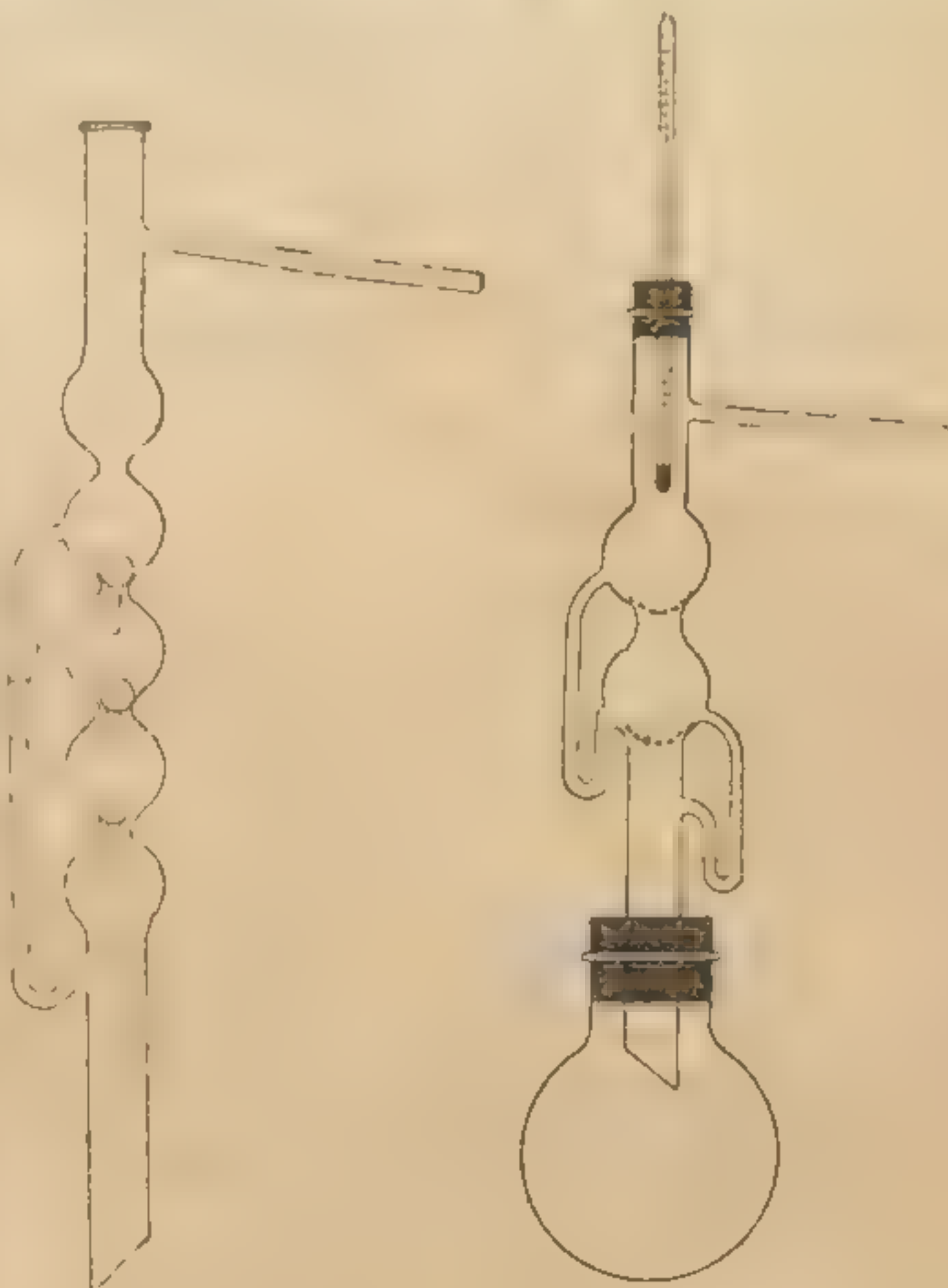


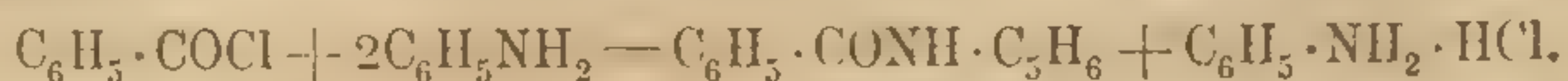
Рис. 33.

Рис. 34.

По исследованиям Пьерра и Пюшо смесь двух объемов воды с тремя объемами амилового спирта (кипящего при 135°) имеет постоянную точку кипения 96° ¹⁾.

Свойства. Хлористый бензоил представляет бесцветную жидкость с очень острым запахом. Он замерзает в охлаждающей смеси и плавится тогда при -1° . Т. к. его 199° ; уд. в. 1,2122 при 20° . С водой хлористый бензоил разлагается на кислоты бензойную и соляную; разложение это идет на холоду медленно, гораздо быстрее при кипячении. Хлористый бензоил является очень важным реактивом и применяется для открытия соединений, содержащих амидную, имидную, алкогольную или фенольную группы.

Реакции на хлористый бензоил: 1. Получение анилида бензойной кислоты: при прибавлении к 1,5 гр. хлористого бензоила 2 гр. анилина смесь застывает при сильном разогревании и получается анилид бензойной кисл. и хлористоводородный анилин по уравнению:



Для удаления хлористо-водородного анилина смесь кипятят с водой, оставшийся нерастворенным анилид бензойной кисл. после перекристаллизации из алкоголя дает т. пл. 63° .

2. Получение фенолового эфира бензойной кисл.; реакция Шоттен-Баумана²⁾: раствор 1 гр. фенола в 40 гр. 10%-ного раствора едкого натра взбалтывают с 5 куб. см. хлористого бензоила до тех пор, пока не исчезает запах хлорангидрида. Смесь при этом саморазогревается (температуре не дают подняться выше $40-45^{\circ}$). Как только начнется выделение фенолового эфира бензойной кисл., смесь сильно взбалтывают. По охлаждении выделившийся кристаллический порошок в количестве 2 гр. отфильтровывают от щелочного маточного раствора и перекристаллизовывают его из разбавленного спирта, при чем он выделяется в виде призм. т. пл. 70° .

Реакция идет по следующему уравнению:



Фенол. Хлористый Феноловый эфир
бензоил. бензойной кисл.

ца и Вюрта: Journal für Gasbeleuchtung, 48 (1885 г.), 127—131; ст. Герра: Труды Бакинского отделения Технического Общества, 1906 г., ноябрь 14—27; ст. Тихвинского, Ж. Р. Х. О., 1909 г., стр. 82.

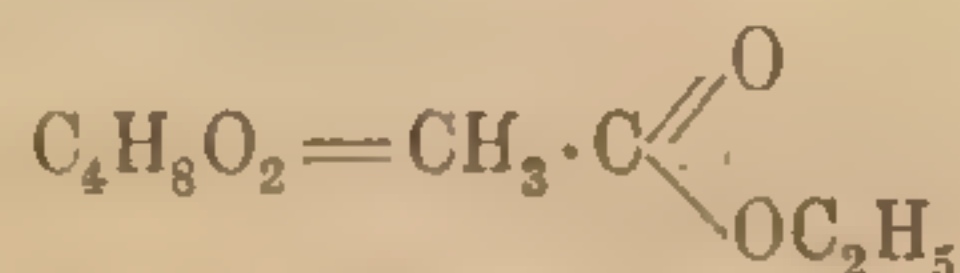
¹⁾ Долгое время такие постоянно кипящие смеси ошибочно считали химическими соединениями. Что они представляют смеси, а не химические соединения, доказывает то, что состав жидкости, постоянно кипящей, при одном давлении изменяется, если изменить давление, при котором жидкость будет перегоняться. Подробнее о постоянно кипящих смесях см. Dr. James Walker: Einführung in die physikalische Chemie, 1904 г., стр. 102 и C. von Rechenberg: Theorie der Gewinnung и т. д. стр. 587.

²⁾ Еще до Шоттена этим методом ацилирования пользовался Lossen, см. Lieb. ann. 265, 148. Примечание.

Испытание. На примесь хлорокиси фосфора: несколько капель хлористого бензоила кипятят с небольшим избытком чистого разбавленного раствора едкого натра до полного растворения, затем подкисляют азотной кислотой и выделившуюся бензойную кислоту отфильтровывают. По прибавлении к фильтрату раствора молибденовокислого аммония не должно получаться желтого осадка.

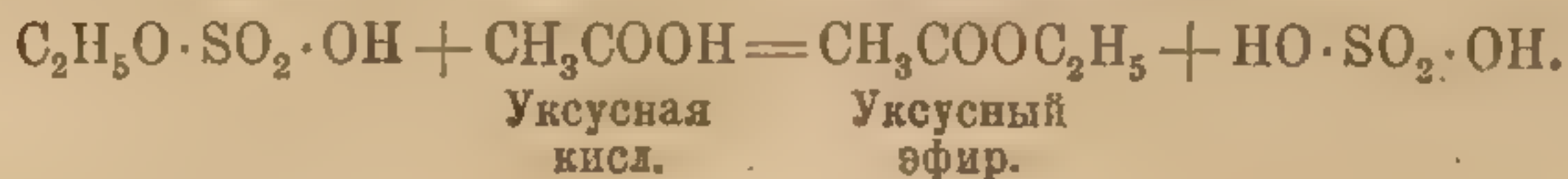
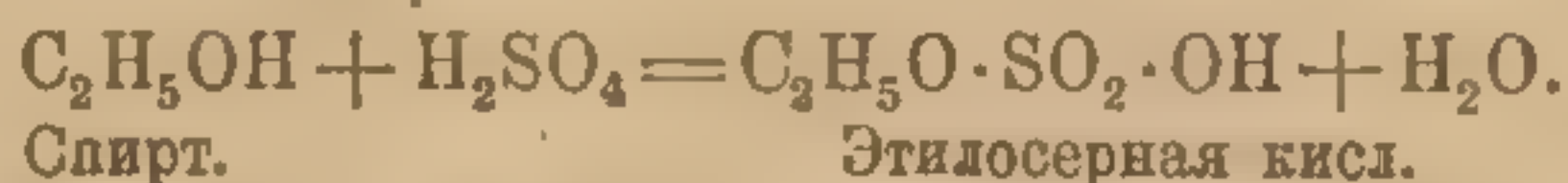
Литература: Cahours: Ann. chim. phys. (1848), [3] 23, 334; Ber. (1886), 19, 3218 Ber. (1888), 21, 2744; (1890), 23, 2962, 3430; 17, 2545. — Об ацилировании алко-голей и фенолов в пиридиновом растворе, см. ст. Einhorn'a: Lieb. Ann. 301, 95. — О получении хлорангидридов при помощи хлорсульфо-новой кисл. $\left(\text{SO}_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{array} \right)$, см. Ber. 15, 1114; при помощи хлористого суль-фурила (SO_2Cl_2), см. Frl. т. III. стр. 8. — О получении анилида бензойной кислоты из бензойной кисл., см. ст. Hübner'a: Lieb. Ann. 208, (1880), 291.

6. Уксусный эфир, Aether aceticus: ¹⁾



Уксусно-этиловый эфир;
этилацетат.

Химический процесс:



Получение:

50 куб. см. крепкой серной кислоты,
50 » » спирта,
470 » » ледяной уксусной кислоты,
500 » » спирта.

Колбу, емкостью около 500 куб. см., закрывают пробкой с двумя отверстиями; через одно проходит капельная воронка, через другое — изогнутая трубка, соединенная с длинным прямым холодильником; внутреннюю трубку холодильника соединяют с приемником при помощи форштосса. В колбу вливают смесь из 50 куб. см. спирта и 50 куб. см. крепкой серной кислоты; нагревают ее на масляной бане до 140° (термометр погружают в масло) и тогда туда же приливают постепенно из капельной воронки смесь из 470 куб. см. ледяной уксусной кислоты и 500 куб. см. спирта с такой скоростью, с какою пере-

¹⁾ Уксусный эфир в настоящее время готовит Государственный химико-фармац. завод № 12.

гоняется образующийся уксусный эфир. В приемнике собирается смесь из уксусного эфира, спирта и уксусной кислоты (большая часть еще получается простой этиловый эфир и сернистая кислота). Из этой смеси уксусный эфир выделяется повторным взбалтыванием в делительной воронке с крепким раствором соды или с раствором хлористого кальция. Верхний слой тщательно отделяют от водной жидкости, высушивают его зерненым хлористым кальцием. Высушенную жидкость подвергают фракционированной перегонке, собирая часть, кипящую между 72° и 78° , представляющую довольно чистый уксусный эфир.

Выход равен 90% теоретического количества.

Если из уксусного эфира желают получить ацетоуксусный эфир, то его подвергают дальнейшей очистке. Для этого его оставляют стоять (в течение ночи) в закупоренном сосуде над прокаленным хлористым кальцием, взятым в таком количестве, чтобы он занял $\frac{1}{5}$ часть объема жидкости, и затем его отфильтровывают от хлористого кальция. В совершенно безводном состоянии и свободным от алкоголя эфир получается только после стояния над кусками металлического натрия¹⁾ и перегонки на водяной бане.

Свойства. Уксусный эфир представляет бесцветную, приятно пахнущую жидкость. Т. к. 77° ; уд. вес 0,92388 при 0° . Растворяется приблизительно в 11 частях воды; с другой стороны, 28 частей эфира растворяют 1 часть воды. При стоянии с водой он омыляется, давая уксусную кислоту и спирт²⁾. Смешивается во всех отношениях со спиртом, серным эфиром и ледяной уксусной кислотой.

Испытание. 1. На примесь уксусной кислоты: уксусный эфир не должен окрашивать в красный цвет синюю лакмусовую бумажку.

2. На присутствие посторонних эфиров: белая пропускная бумага, смоченная эфиром, по испарении последнего, не должна иметь никакого постороннего запаха. Примеси посторонних эфиров могут оказаться в том случае, если, при получении уксусного эфира исходили из не особенно чистого спирта, который часто содержит сивушные масла.

3. На примесь амиловых³⁾ и других органических веществ: к 5 куб. см. крепкой серной кислоты, помещенной в чистой пробирке, осторожно приливают 5 куб. см. уксусного эфира, при этом в течение 15 минут не должно появляться окрашенного кольца на границе соприкасающихся слоев жидкостей.

¹⁾ Для того, чтобы высушивание шло скорее, лучше брать тонкие куски натрия.

²⁾ Поэтому уксусный эфир, плохо высушенный, после короткого стояния, содержит немного спирта и уксусной кислоты.

³⁾ Если при приготовлении уксусного эфира исходили из спирта, содержащего амиловый алкоголь: $C_5H_{11}OH$ (сивушное масло) тогда, он содержит уксусно-амиловый эфир: $C_5H_{11}O.CO.CH_3$.

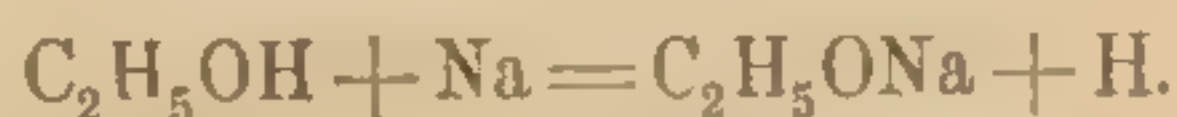
4. На содержание воды и алкоголя: при взбалтывании в градуированном цилиндре ¹⁾ 10 куб. см. уксусного эфира с 10 куб. см. воды, водный слой не должен увеличиться более, чем на 1 куб. см.

Л и т е р а т у р а: Geuther: Jahr. 1863, 323; Frankland, Duppa: Lieb. Ann. (1866), 138, 205; Марковников: Ber. 6, 1177; Pabst: Bull. 33, 350; Российская фармакопея, 1910 г., стр. 29; Pharmacopea Helvetica. Deutsche Ausgabe 1907 г., стр. 21.

7. Ацетоуксусный эфир:

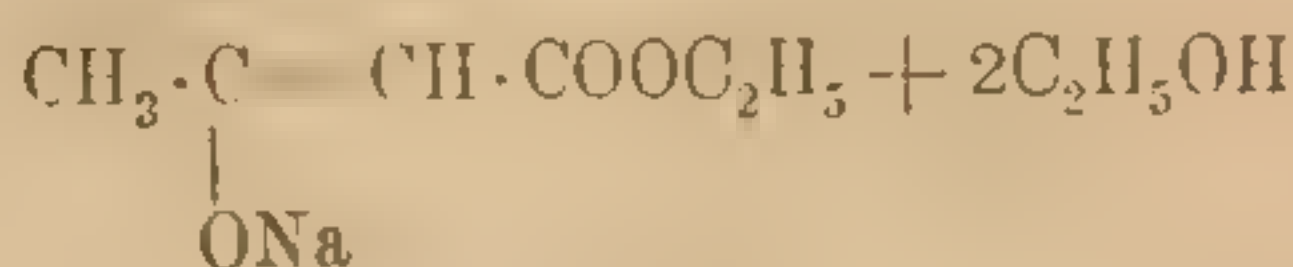
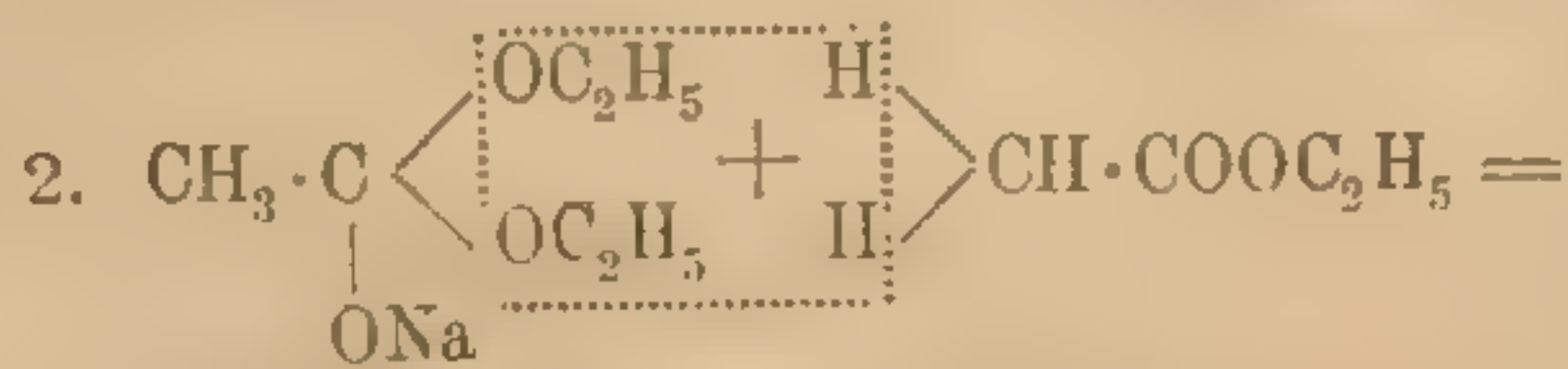
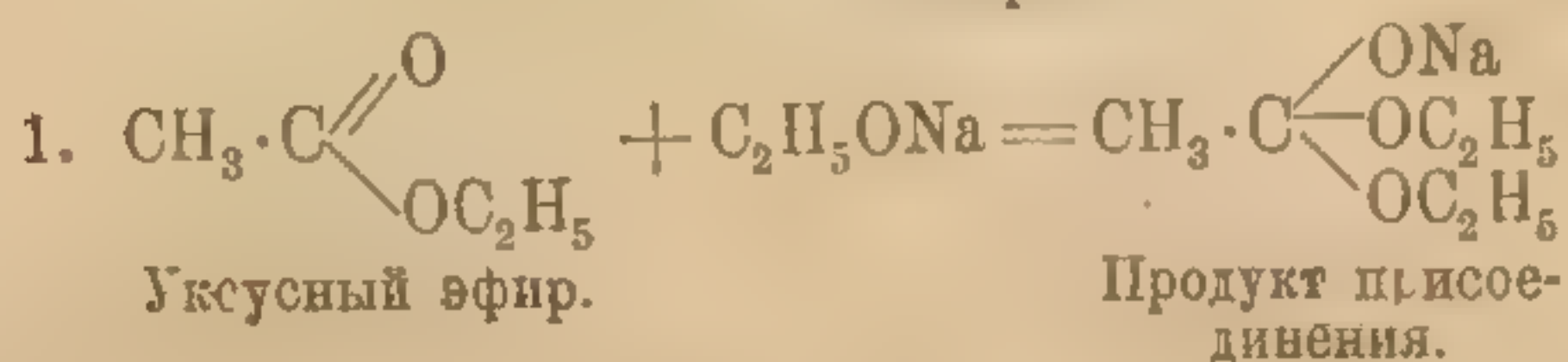


Химический процесс²⁾:

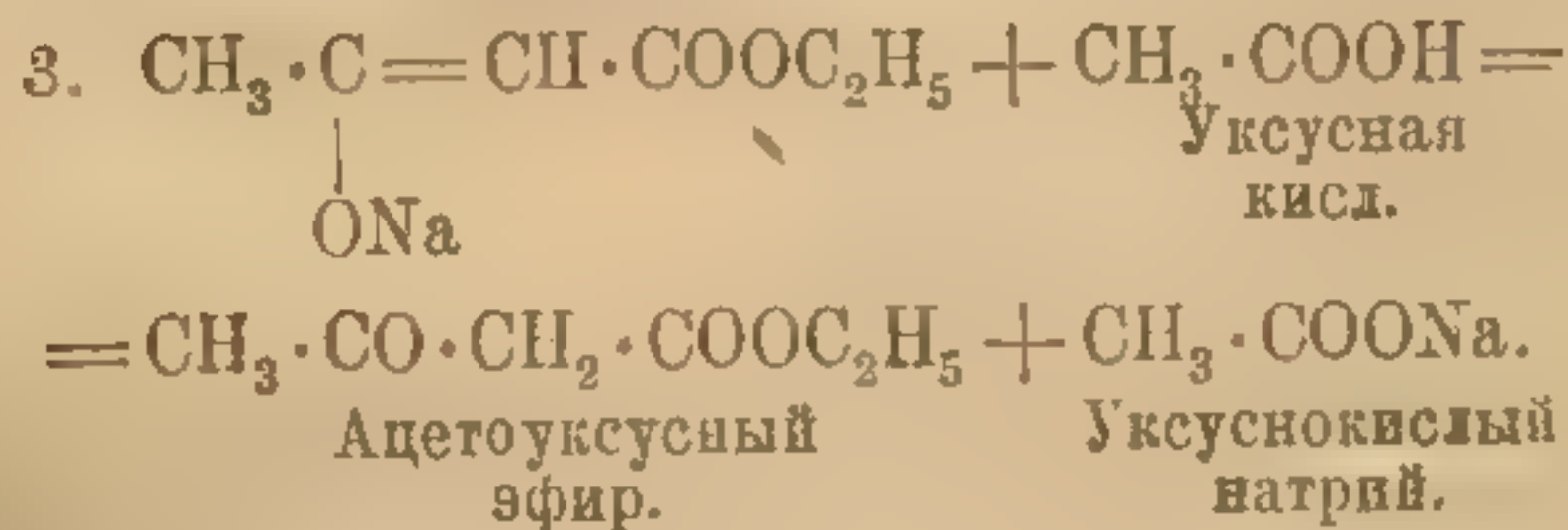


АЛКОГОЛЬ.

Этилат
натрия.



Десмотропная форма
натр-ацегоуксуного
эфира.



Получение:

250 гр. сухого уксусного эфира,
25 гр. металлического натрия в виде проволоки,
80 гр. ледяной уксусной кисл.,
80 гр. воды,
400 куб. см. насыщенного на холоду раствора поваренной соли.

В колбу, емкостью в 1 литр, вносят 25 гр. металлического натрия в виде проволоки, приготовленной при помощи пресса (для нат-

¹⁾ Лучше в градуированной делительной воронке с притертой пробкой.

²⁾ По Клайзену см. Lieb Ann. (1897) 297, 92.

рия)¹⁾. Колбу соединяют с обратным холодильником и погружают в баню, наполненную холодной водой (рис. 35), а через холодильник вливают 250 гр. сухого уксусного эфира. Через несколько минут начинается выделение водорода и реакция сопровождается саморазогреванием. Затем (через 15 минут) колбу нагревают на водяной бане, таким образом, чтобы содержимое ее слегка кипело. Когда весь натрий перейдет в раствор, нагревание прекращают (обыкновенно для

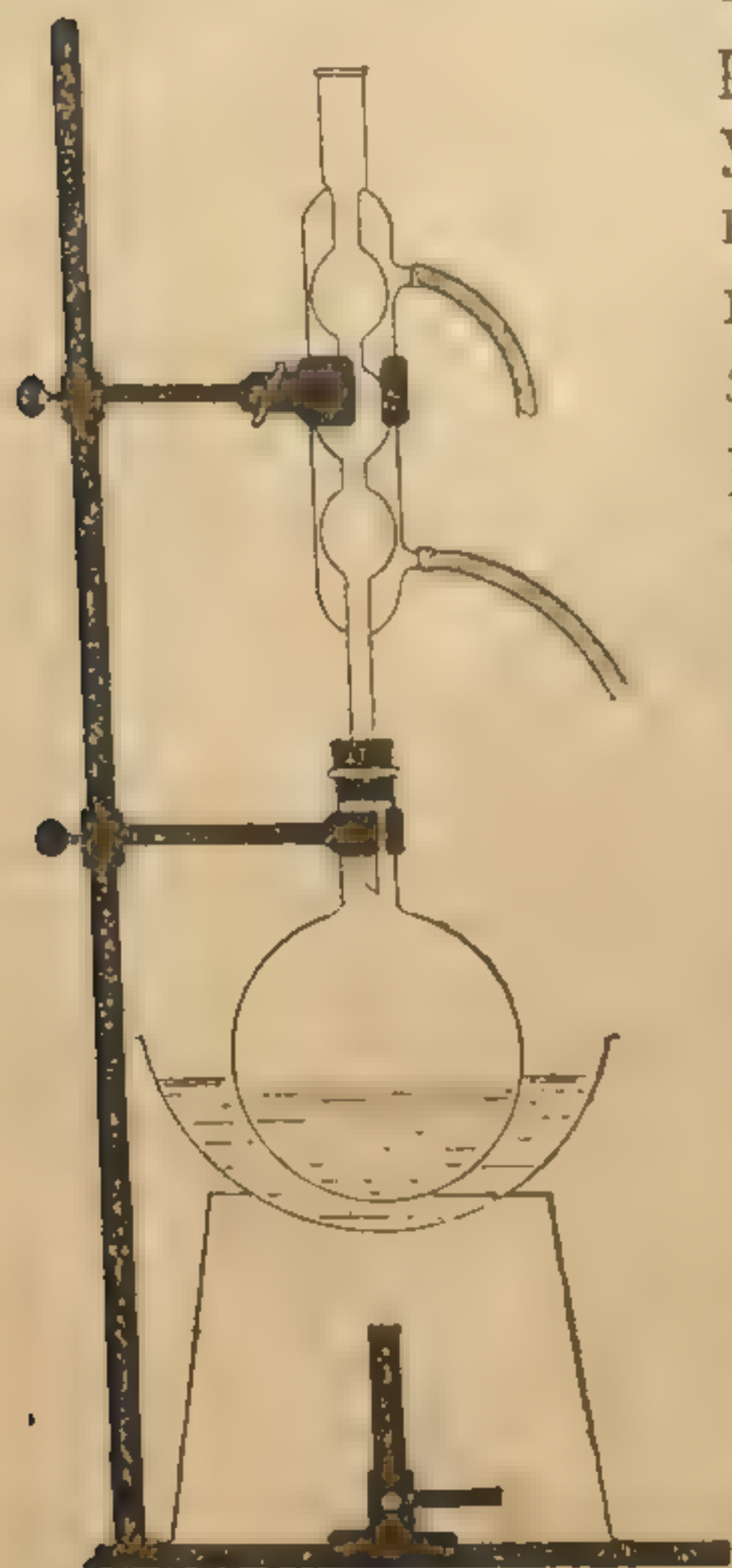


Рис. 35.

этого достаточно 2—3 часа). К еще теплomu раствору приливают смесь из 80 гр. ледяной уксусной кислоты и 80 гр. воды до появления кислой реакции. Если бы при этом выделилась густая масса, ее снова растворяют, взбалтывая жидкость. Раствор вливают в делительную воронку и взбалтывают его с 400 куб. см. насыщенного на холоду раствора поваренной соли. Выделившийся осадок переводят в раствор, прибавив небольшое количество воды. Отделяют верхний слой, состоящий из уксусного и ацетоуксусного эфиров, промывают его водой и перегоняют из вюрцевской колбы, снабженной термометром и прямым холодильником, нагревая колбу на проволочной сетке. Перегонку ведут до тех пор, пока термометр не покажет 95°. Тогда остаток перегоняют в вакууме²⁾. При перегонке сначала переходит вода, уксусная кислота и уксусный эфир, затем перегоняется главная фракция, состоящая из ацетоуксусного эфира³⁾, остаток же после перегонки представляет дегидрацетовую кислоту⁴⁾.

¹⁾ Натриевую проволоку собирают в колбу, в которую налито небольшое количество абсолютного эфира, последний выливают перед тем, как соединили колбу с обратным холодильником. Остатки натрия в прессе удаляют спиртом (см. Ber. 28, 322). Если нет прессы для натрия, то можно нарезать натрий ножом в виде тонких пластинок.

Натрий в виде пыли можно получить, расплавляя натрий под кипящим ксидолом и сильно взбалтывая его до тех пор, пока, вследствие охлаждения, натрий не затвердеет (см. Grühl: Ber. 35, 3516). В данном случае такой натрий в виде пыли реагирует слишком энергично.

²⁾ См. ниже.

³⁾ Главная масса ацетоуксусного эфира перегоняется в пределах одного градуса; т. к. см. ниже в свойствах.

⁴⁾ Получающуюся в виде побочного продукта дегидрацетовую кислоту (метил-

ацетопиранон): $\text{CO} \begin{cases} \text{CH} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH} - \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{cases}$ можно выделить следующим образом: остатки кипя-

1) н
возм
в те

сли
то о
вещ
при

завис
точк
Для

тят с
натри
Полу
т. к.

его в
водн
ного
менал

Пр

Для получения хороших выходов ацетоуксусного эфира надо: 1) исходить из сухого уксусного эфира¹⁾, 2) натрий нарезать на возможно более тонкие кусочки и 3) весь опыт довести до конца в течение одного дня. При таких условиях выход доходит до 70 гр.

Перегонка в вакууме. Многие вещества имеют точки кипения слишком высокие и если их перегонять при обыкновенном давлении, то они претерпевают полное или частичное разложение. Некоторые вещества так чувствительны в этом отношении, что разлагаются уже при температуре ниже чем 100° . Так как точка кипения вещества

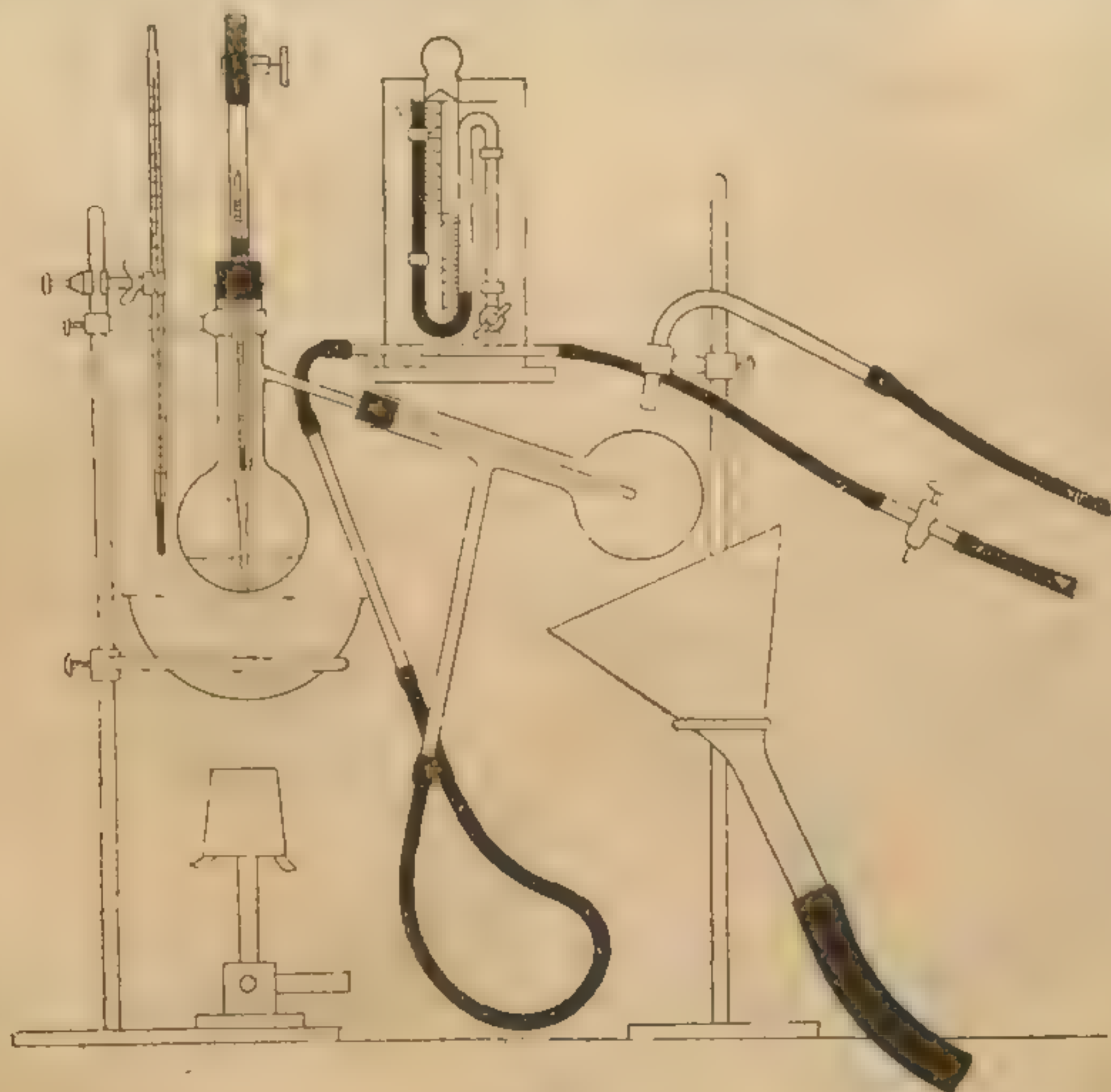


Рис. 36.

зависит от давления, то можно достигнуть требуемого понижения точки кипения вещества, перегоняя его под уменьшенным давлением. Для этого пользуются большей частью водяным насосом, при помощи

тят с раствором соды и животным углем, фильтруют выделившуюся из фильтрата натриевую соль, перекристаллизовывают ее и разлагают разбавленной серной кисл. Полученная дегидрацетовая кислота кристаллизуется из эфира в иглах с т. пл. 109° ; т. к. 269° . См. Feist: Lieb. Ann. 257, 253.

¹⁾ Продажный уксусный эфир для этой реакции очищают следующим образом: его взбалтывают сначала с раствором соды до нейтральной реакции, — затем с 50% водным раствором хлористого кальция для удаления алкоголя; отделенный слой уксусного эфира сушат в течение одного дня над хлористым кальцием, взбалтывая по временам жидкость, фильтруют и перегоняют, собирая часть, кипящую при 78° .

которого можно достигнуть разрежения в 10—12 мм.¹⁾ Большее разрежение достигается ртутными насосами²⁾. Для определения степени разрежения служит ртутный манометр, соединенный с насосом и аппаратом для перегонки³⁾.

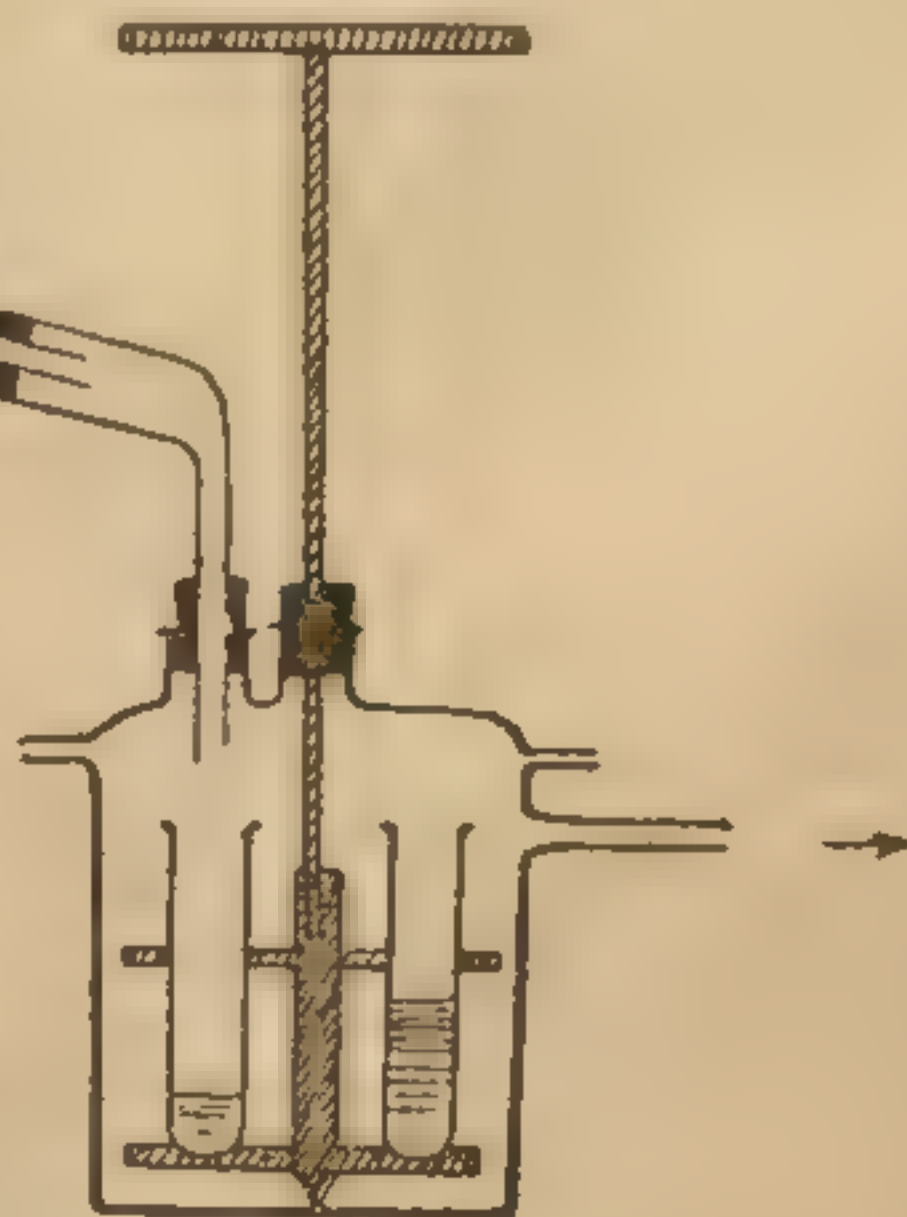
Вакуум-аппараты. Если при перегонке надо собрать одну только фракцию⁴⁾, то удобнее всего пользоваться аппаратом, изображенным на рис. 36. Он состоит из 2 соединенных между собой вюрцевских колб, при чем отводная трубка второй колбы, служащей приемником, соединяется посредством манометра с насосом. Другая колба, служащая для перегонки, запирается пробкой, в которую вставлена трубка с вытянутым в капилляр концом, доходящая до дна колбы⁵⁾. В эту трубку по-



• Рис. 37.

мещают термометр⁶⁾ и соединяют ее с каучуковой трубкой, на которую надет винтовой зажим⁷⁾.

В зависимости от точки кипения вещества, между приемником и перегонной колбой включают холодильник или стеклянную трубку или же непосредственно соединяют колбу для перегонки с приемником (рис. 36, 37, 38). При перегонке низкокипящих веществ приемник охлаждают током воды (рис. 36).



¹⁾ При таком давлении т. к. вещества в среднем понижается на 100—125°. В пределах между 10—20 мм. давления каждое понижение или повышение давления на 1 мм. соответствует понижению или повышению т. к. приблизительно на 1°.

²⁾ См. Gaede: Cbl. 1906, I, 1; V. Reden: Cbl. 1907, I, 921.

³⁾ Во избежание загрязнения манометра парами перегоняющейся жидкости его соединяют с приемником аппарата для перегонки посредством склянки, наполненной кусками едкого кали.

⁴⁾ Примеси эфира не принимаются во внимание, они удаляются насосом.

⁵⁾ Через эту трубку при перегонке в вакууме пропускают ток воздуха, проходящий через жидкость и регулируемый зажимом; благодаря чему избегают неприятных толчков, обычно сопровождающих эту операцию.

⁶⁾ Для более правильного измерения температуры рекомендуется укреплять термометр рядом с капиллярной трубкой.

⁷⁾ Очень удобны колбы Клайзена (рис. 37), шейка которых состоит из двух колен: в одно вставляют термометр таким образом, чтобы ртутный шарик находился ниже отводной трубки; в другое колено—капиллярную трубку; последняя может быть припаяна к колену; см. Lieb. Ann. 277, 177.

Если при перегонке надо отдельно собрать несколько фракций, то если число их ограничено и количество каждой фракции невелико, — пользуются аппаратом Брюля¹⁾ (рис. 39); если же количества каждой фракции большие (а число фракций ограничено) можно пользоваться аппаратом Билтца²⁾ (рис. 40). Почти во всех случаях очень удобен форштосс с кранами (рис. 38), при помощи которого можно собрать какое угодно число фракций и каждую фракцию в каком угодно количестве³⁾. Все эти аппараты удобны тем, что сменять приемники можно, не впуская в аппарат воздуха.

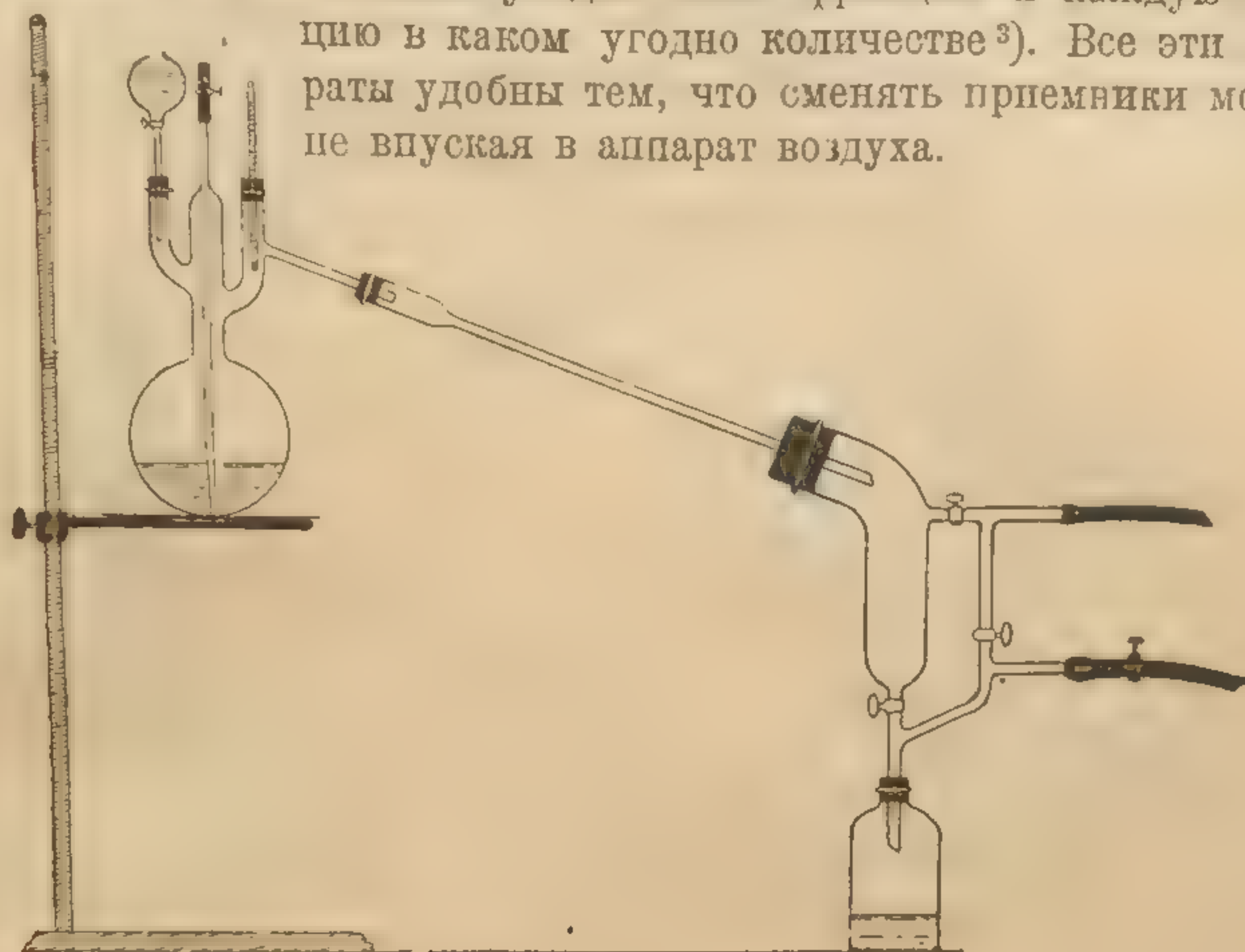


Рис. 38.

Соединять отдельные части вакуум-аппарата можно при помощи каучуковых или обыкновенных пробок⁴⁾ и толстостенных каучуковых трубок. Обыкновенные пробки и также концы каучуковых трубок надо предварительно покрыть снаружи густой смазкой, при чем в качестве смазки могут служить:

1. Жиры, воск, параффия и смесь равных частей воска и сала: все они имеют тот недостаток, что сравнительно низко плавятся, а потому годны в большинстве случаев только для смазы-

¹⁾ Приемники меняют, поворачивая рукоятку; см. Ber. 21, 3339.

²⁾ Chemiker-Zeitung, 19, 304 (1885 г.).

³⁾ При перегонке закрывают кран справа (см. рис. 38). Если хотят переменить приемник, то закрывают нижний кран и осторожно впускают воздух в приемник, медленно открыв зажим; соединив форштосс с новым приемником, закрывают зажим и верхний кран, и открывают кран, справа. Когда в приемнике вакуум установится, опять открывают верхний и нижний краны, закрывают кран справа и продолжают перегонку.

⁴⁾ Их надо предварительно обжать на пробочном прессе.

вания пришлифованной поверхности аппарата, служащего приемником¹⁾.

2. Коллодий в эфирно-алкогольном растворе, прилегающий в виде тонкого слоя по испарении растворителя: смазка эта очень пригодна в тех случаях, когда на нее не действуют отгоняющиеся вещества (эфир, напр., действует на эту смазку).

3. Хром желатина, получаемая следующим образом: 4 ч. желатины взбалтывают в течение 15 минут с 52 куб. с. воды, смесь нагревают на водяной бане до растворения, фильтруют и к раствору

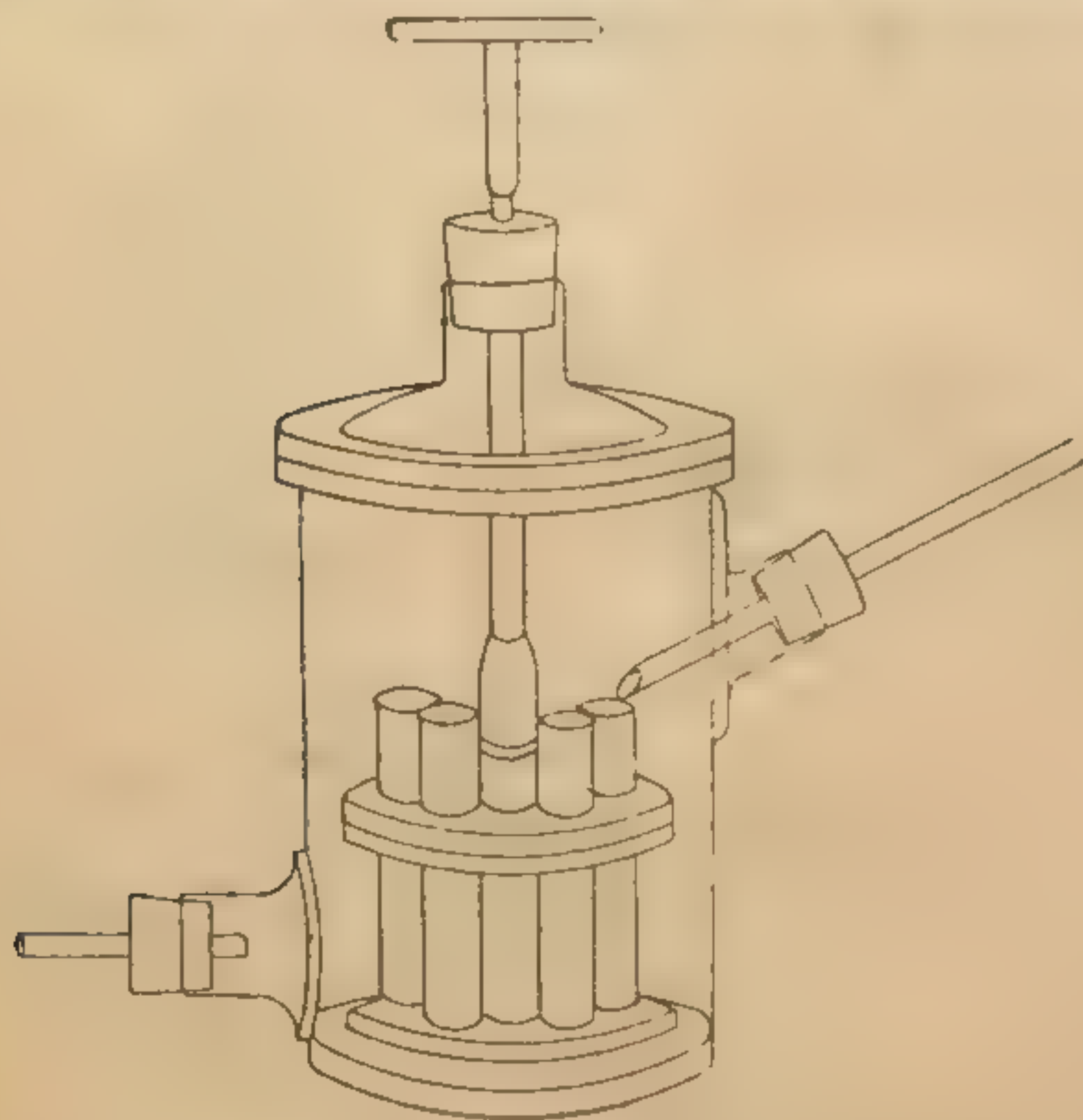


Рис. 33.

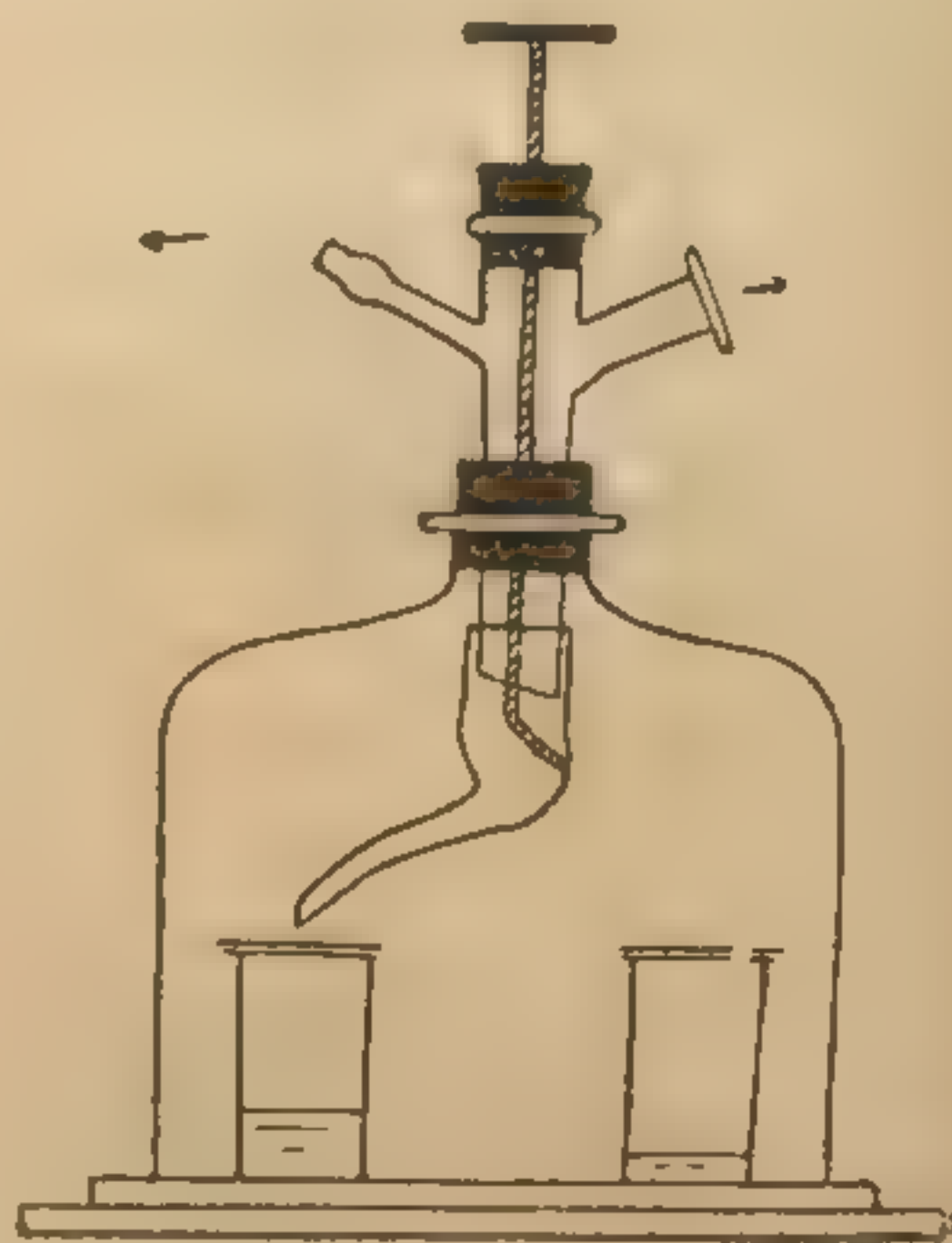


Рис. 40.

прибавляют 1 гр. хромокислого аммония. Полученный раствор служит прекрасной замазкой²⁾.

Нагревание. Когда аппарат для перегонки в вакууме налажен и проверена его герметичность, в колбу наливают жидкость в таком количестве, чтоб она наполнила ее наполовину³⁾ и когда достигнуто желаемое разрежение, колбу нагревают на масляной или металлической бане или же на воронке Бабо⁴⁾, пропуская во время перегонки через капиллярную трубку слабый ток воздуха. При этом следят за температурой и давлением, при которых переходит каждая фракция.

¹⁾ См. выше об аппарате Брюля; для смазывания пришлифованной поверхности можно лучше всего рекомендовать смесь из равных частей воска и свиного сала (см. Brühl: Ber. 21, 3339).

²⁾ Он очень медленно высыхает, быстрее на свету.

³⁾ В колбе Клайзена-Вольфенштейна (рис. 38) в одну из побочных трубок входит капельная воронка, через которую можно приливать свежей жидкости для перегонки, не уничтожая установившегося вакуума.

⁴⁾ Нагревание на голем пламени требует особенной осторожности.

Когда перегонка окончена, прекращают нагревание и впускают воздух в аппарат, медленно открывая зажим, находящийся у капиллярной трубочки, и уменьшив в то же время ток воды в насосе¹⁾.

Свойства: Ацетоуксусный эфир представляет бесцветную жидкость

точки кипения 180,8° при 760 мм. давления

»	»	100,0°	»	80	»	»
»	»	97,0°	»	59	»	»
»	»	95,5°	»	50	»	»
»	»	94,0°	»	45	»	»
»	»	88,0°	»	30	»	»
»	»	80,3°	»	20	»	»
»	»	79,0°	»	18	»	»
»	»	74,0°	»	14	»	»
»	»	71,0°	»	12,5	»	»
»	»	67,2°	»	10	»	»

уд. в. 1,10375 при 8°. При долгом кипячении под обыкновенным давлением он разлагается на дегидрацетовую кислоту, метан, ацетон и угольную кислоту. Он мало растворим в воде и летуч с водяными парами. Ацетоуксусный эфир дает с концентрированным раствором бисульфита натрия кристаллическое двойное соединение²⁾. Раствор его в алкоголе или в воде окрашивается в фиолетовый цвет от прибавления раствора хлорного железа³⁾. Он растворяется на холоду в разбавленных растворах щелочей и из этих растворов выделяется обратно в неизменном виде от прибавления кислот. Ацетоуксусный эфир разлагается при долгом кипячении с разбавленными кислотами или с растворами щелочей.

Литература: Geuther: *Jahr.* 1863, 323; 1865, 302; Frankland, Duppa: *Lieb. Ann.* (1865), 135, 220; (1866), 138, 201; Michael: *Journ. prakt. chem. N. F.* (1888), 37, 473; об алкилировании ацетоуксусного эфира см. ст. Wislicenus'a: *Lieb. Ann.* 186, 216; — о механизме образования ацетоуксусного эфира см. ст. Claisen'a: *Ber.* 20, 651; *Lieb. Ann.* 297, 92 и Michael'a: *Ber.* 29, 1794; 33, 3731; —

¹⁾ Подробнее о перегонке в вакууме см. Anschütz, *Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium*; Lassar-Cohn: *Arbeits-Methoden für organisch chemische Laboratorien*, 1906 г., стр. 56; Weyl: *Die Methoden der organischen Chemie*, т. I, часть общая, 1909 г., стр. 158 и 257; C. von Rechenberg: *Theorie der Gewinnung und Trennung der Ätherischen Öle durch Destillation*, 1910 г., стр. 477.

²⁾ Elion, *Rec. Pays Bas* (1889 г.), 3, 246.

³⁾ Для подобных цветных реакций применяется свежеприготовленный раствор хлорного железа, получаемый при растворении крупинки твердого хлорного железа в воде (или в алкоголе, или в эфире). При долгом стоянии растворы хлорного железа, реагирующие слишком кисло, часто непригодны для этих цветных реакций. Раствор хлорного железа прибавляется из капиллярной пипетки (или помощью стеклянной палочки) по каплям (см. ст. Hantzsch'a „Über farbige organische Ferri-Verbindungen“ *Lieb. Ann.* 323, II, 14).

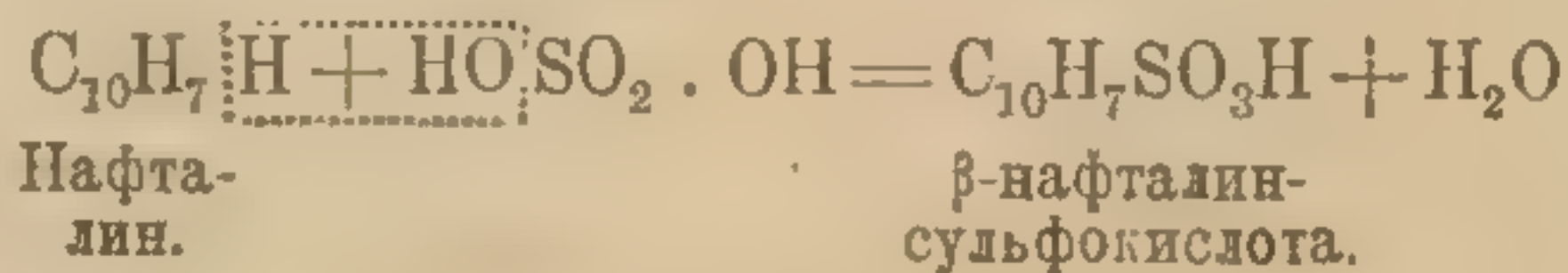
о структуре ацетоуксусного эфира см. ст. Knorra: Ber. 37, 3458; Claisen'a: Ber. 20, 646, 651; 21, 1154; Lieb. Ann. 277, 162; Brühl'a: Ber. 38, 220; Neff'a: Lieb. Ann. 266, 52; 276, 212, 235; Pechmann'a: Lieb. Ann. 278, 273; Claisen'a: Ber. 25, 1776; Lieb. Ann. 277, 162; 281, 311; 291, 43; Brühl'a: Ber. 25, 361. Окончательное решение вопроса о строении жидкого ацетоуксусного эфира, как смеси двух таутомерных форм и выделении обеих форм в твердом состоянии см. ст. Kurt H. Meyer'a: Lieb. Ann. 380, 212; Ber. 44, 2718; 45, 2843; Knorr'a: Ber. 44, 1138. — О развитии понятия таутомерии см.: о псевдомерии: Baeyer: Ber. 16, 2189; о таутомерии: Буллеров: Lieb. Ann. 189, 77; Ллар: Ber. 18, 648; 19, 730; о десмотропии: Hantzsch: Ber. 20, 2081; 21, 1754; Knorr: Lieb. Ann. 306, 332, 344.

8. β-нафталинсульфонокислый натрий:



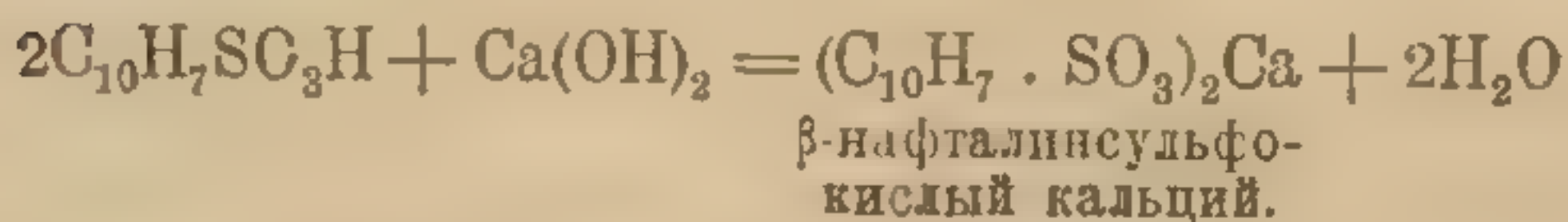
Натриевая соль β -нафталинсульфокислоты.

Химический процесс:

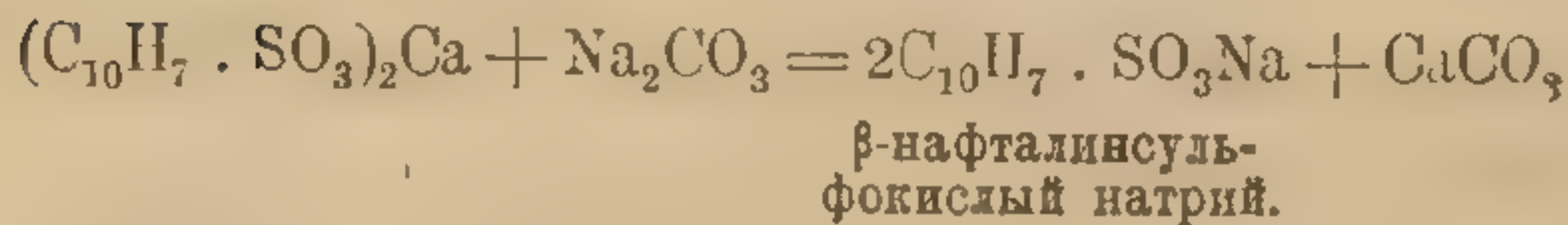


Нафта-
лин.

**β-нафталин-
сульфокислота.**



**β-нафталинсульфо-
кислый кальций.**



**β-нафталинсуль-
фокислый натрий.**

Получение:

100 гр. измельченного нафталина,

120 гр. 96% серной кислоты,

1½ литра воды,

густое известковое молоко,

1 литр воды,

крепкий раствор соды.

Смесь из 100 гр. измельченного нафталина и 120 гр. 96%-ной серной кислоты нагревают в открытой круглодонной колбе, емкостью в $\frac{1}{2}$ литра на масляной бане, в течение 4 часов при температуре 170° — 180° (потери нафталина от возгонки ничтожны). Тепловатый раствор медленно вливают в фарфоровую чашку с $1\frac{1}{2}$ литрами воды и затем его нейтрализуют густым известковым молоком. Выделившийся сернистый кальций отсасывают на воронке Бюхнера через фильтровальное полотно или же фильтруют через полотно с помощью

фильтровальной рамки¹⁾ (рис. 22). Осадок отжимают прессом (рис. 23) и кипятят с водой (1 литр), фильтруют, отжимают и, соединив все фильтраты, содержащие кальцеву соль β -нафталинсульфокислоты, сгущают раствор, нагревая в фарфоровой чашке на голем пламени до тех пор, пока проба жидкости при охлаждении не затвердеет. На следующий день отсасывают выделившийся β -нафталинсульфокислый кальций, промывают один раз небольшим количеством воды и растворяют в горячей воде. К раствору медленно прибавляют крепкий раствор соды до тех пор, пока проба не перестанет давать осадок. После этого жидкость отсасывают от выделившегося углекислого кальция, осадок промывают водой; фильтрат и промывные воды выпаривают на голем огне в фарфоровой чашке до выделения кристаллов. Тогда раствор охлаждают и после некоторого стояния отсасывают выделившийся β -нафталинсульфокислый натрий и высушивают в фарфоровой чашке на водяной бане. При сгущении маточного раствора можно получить еще некоторое количество β -нафталинсульфокислого натрия.

Выход 110—120 гр.

Свойства: β -нафталинсульфокислота образует кристаллические листочки, не изменяющиеся при нагревании до 200° с разбавленной соляной кислотой. Щелочной раствор марганцовокислого калия окис-

¹⁾ Для отфильтровывания трудно фильтрующихся осадков часто применяется камера Пикалля (рис. 41). Ее соединяют с сосалкой при помощи изогнутой под прямым углом трубки, концы которой оканчиваются сейчас же под пробками. Фильтруемую жид-

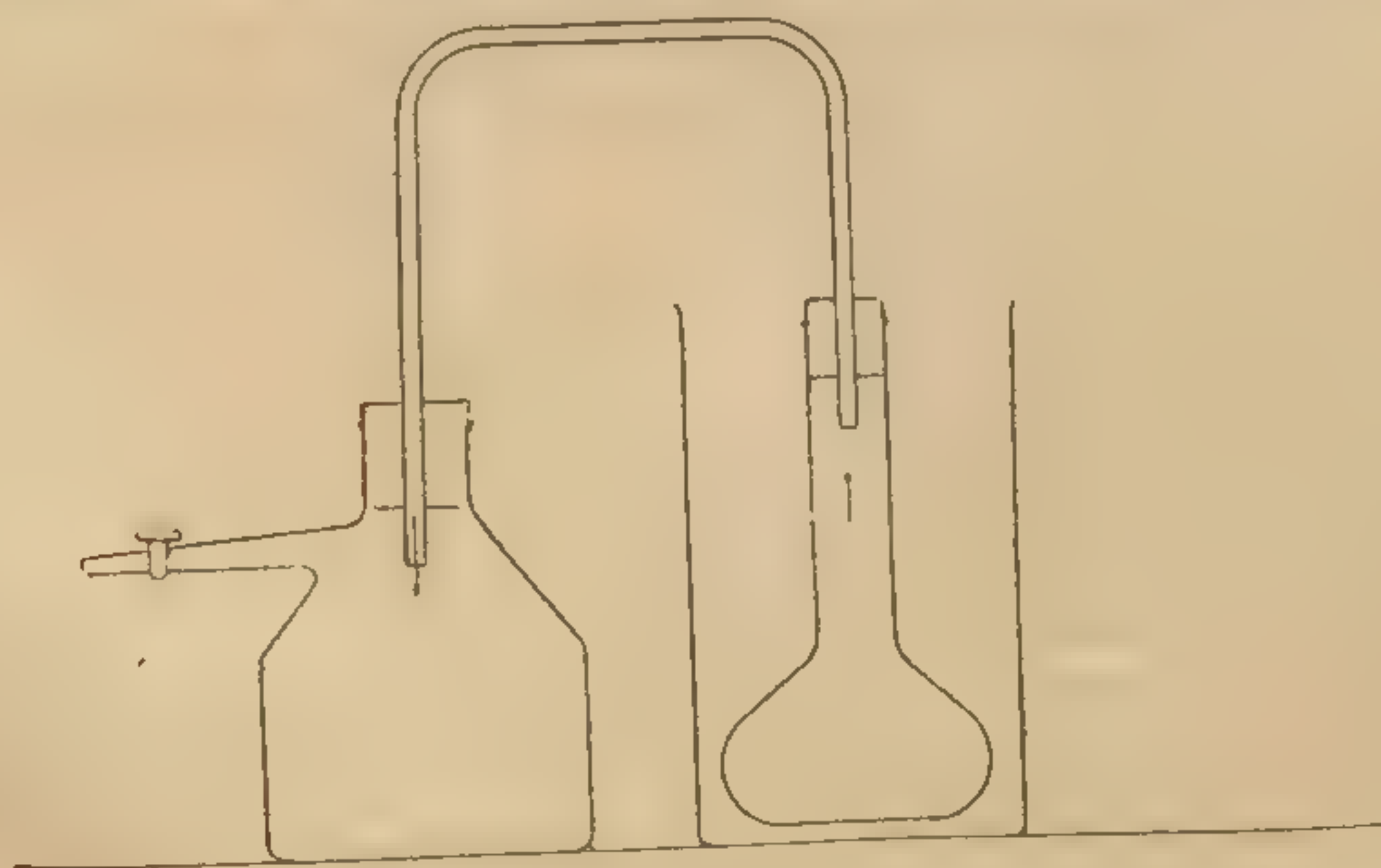


Рис. 41.

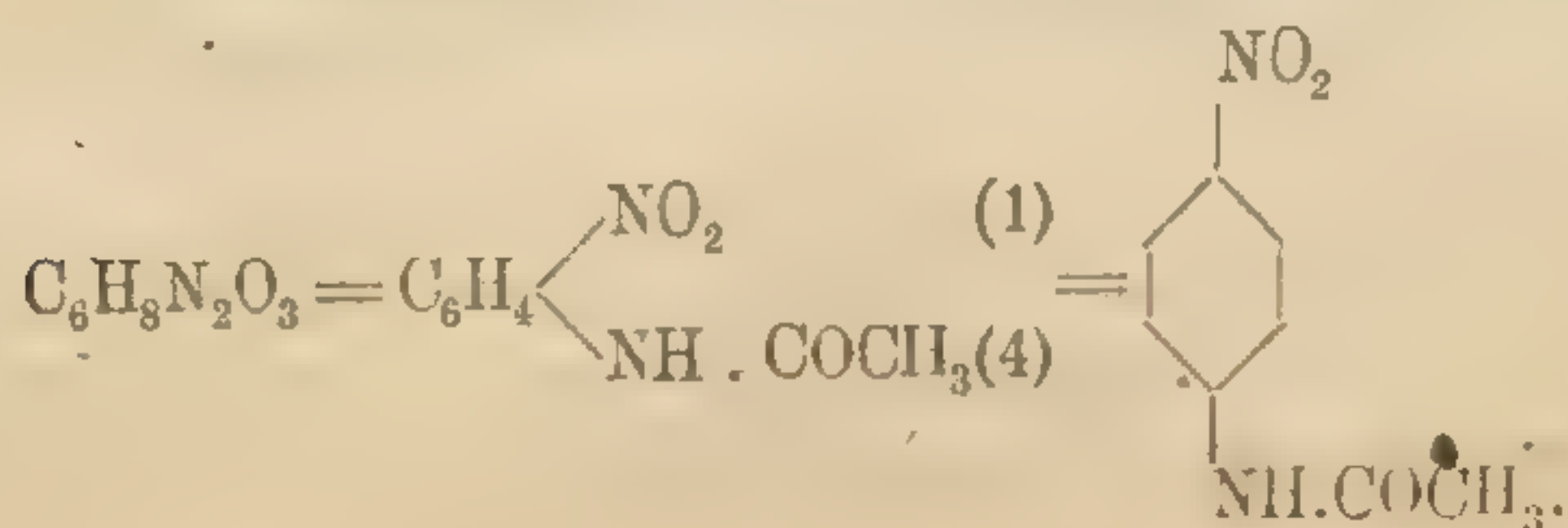
кость вливают в толстостенный стакан и в нее погружают камеру почти до самого дна стакана. Затем аппарат эвакуируют и, закрыв боковую трубку сосалки, оставляют спокойно стоять, при чем жидкость фильтруется через пористые стенки камеры и, наполнив ее, втягивается в сосалку. Подробнее см. Вег. (1893) 26, 1159.

Для трудно фильтрующихся жидкостей применимы также фильтрпрессы. Для лабораторных целей можно рекомендовать фильтрпресс Гемпеля. Подр. о нем см. Вег. 18, 1434 (1885 г.).

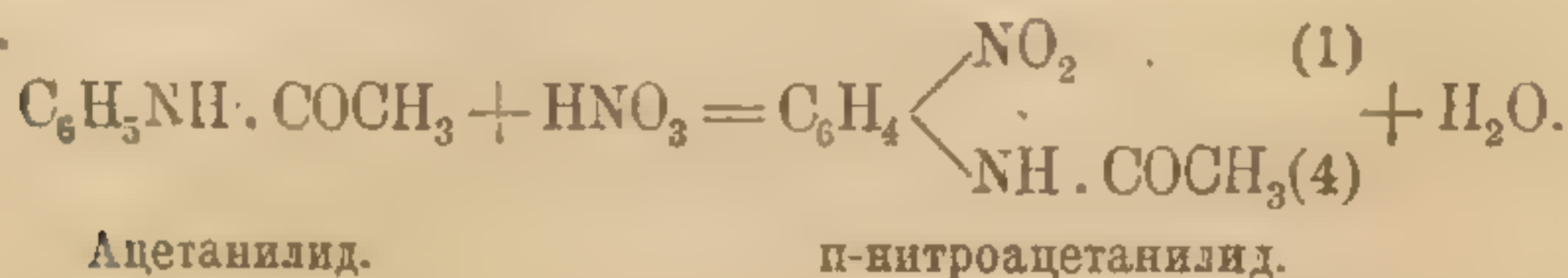
ляет ее во фталевую кислоту. При сплавлении с едким натром получается β -нафтол. Соли β -нафталнисульфокислоты кристаллизуются листочками.

Литература: Merz: Ber. 3, 196; G. Schultz: Die Chemie des Steinkohlentheers, 1900 г., стр. 187; Ber. 1915 г. № 7, 88, 743.

9. Пара-нитроацетанилид:



Химический процесс:



Получение:

- 200 гр. ацетанилида,
- 200 куб. см. ледяной уксусной кисл.,
- 400 куб. см. крепкой серной кисл.,
- 81 куб. см. азотной кисл. уд. в. 1,478.

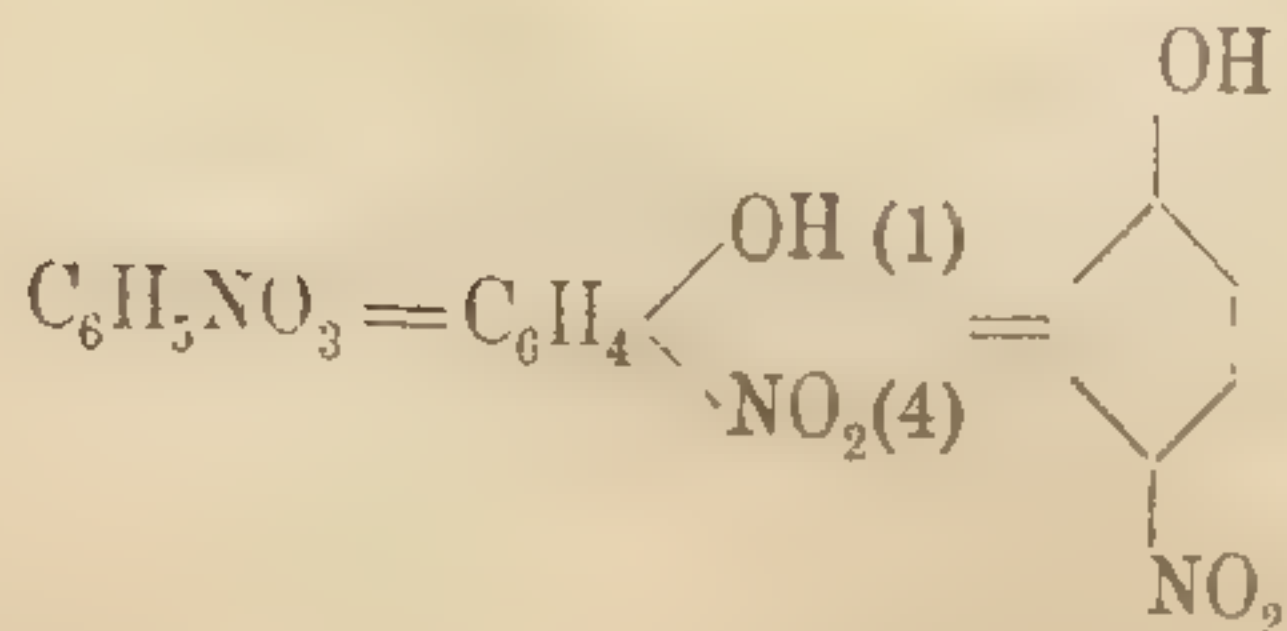
200 гр. ацетанилида растворяют при нагревании в 200 куб. см. ледяной уксусной кислоты; раствор охлаждают до 40° и вливают его в колбу, в которой находится 400 куб. см. крепкой серной кислоты. Колбу погружают в охлаждающую смесь, состоящую из снега и соли, а к содержимому ее медленно приливают (при помешивании) 81 куб. см. азотной кисл. уд. в. 1,478. Полученную массу оставляют стоять на некоторое время и затем вливают ее в сосуд, содержащий большое количество ледяной воды; при этом выделяется п-нитроацетанилид в виде светло-желтых хлопьев. Их отсасывают, отжимают, высушивают и перекристаллизовывают из спирта.

Выход 190 гр.

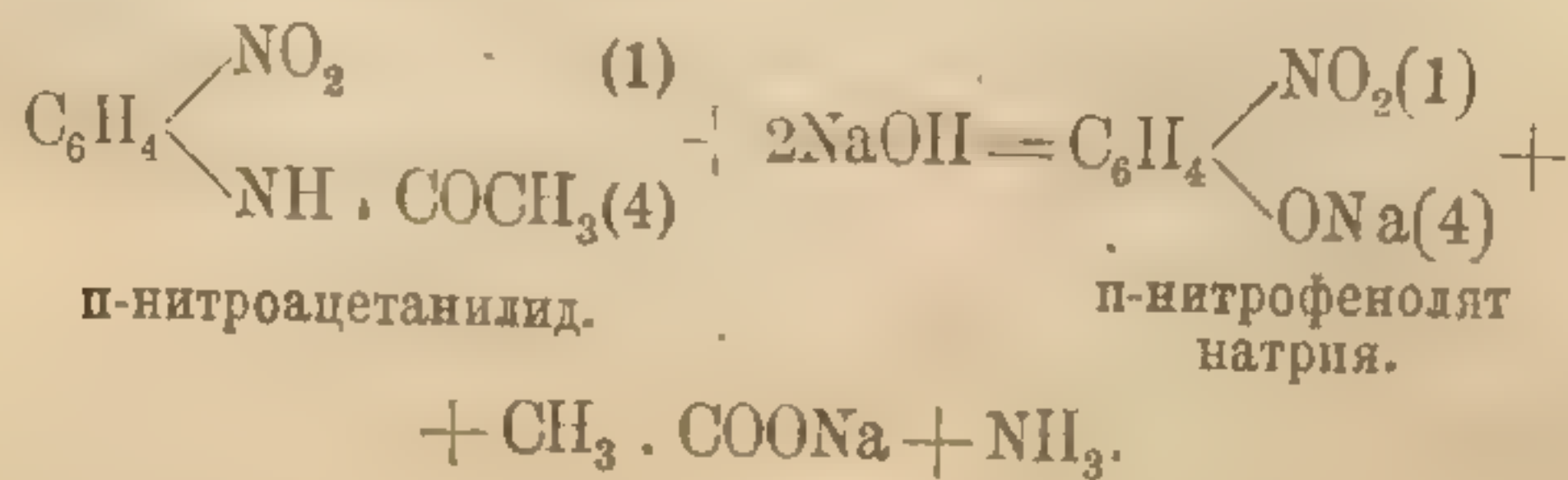
Свойства: Пара-нитроацетанилид представляет призмы желтого цвета т. пл. 207°.

Литература: Beilstein u. Kurbatow: Lieb. Ann. (1870), 197, 83; Körner: Gazette chimica 1874, 305; Jahr. 1845, 344; Grethen: Ber. (1871), 9, 775; Arzruni: Jahr. 1877, 684; Nölting u. Collin: Ber. (1884), 17, 262.

10. Пара-нитрофенол:



Химический процесс:



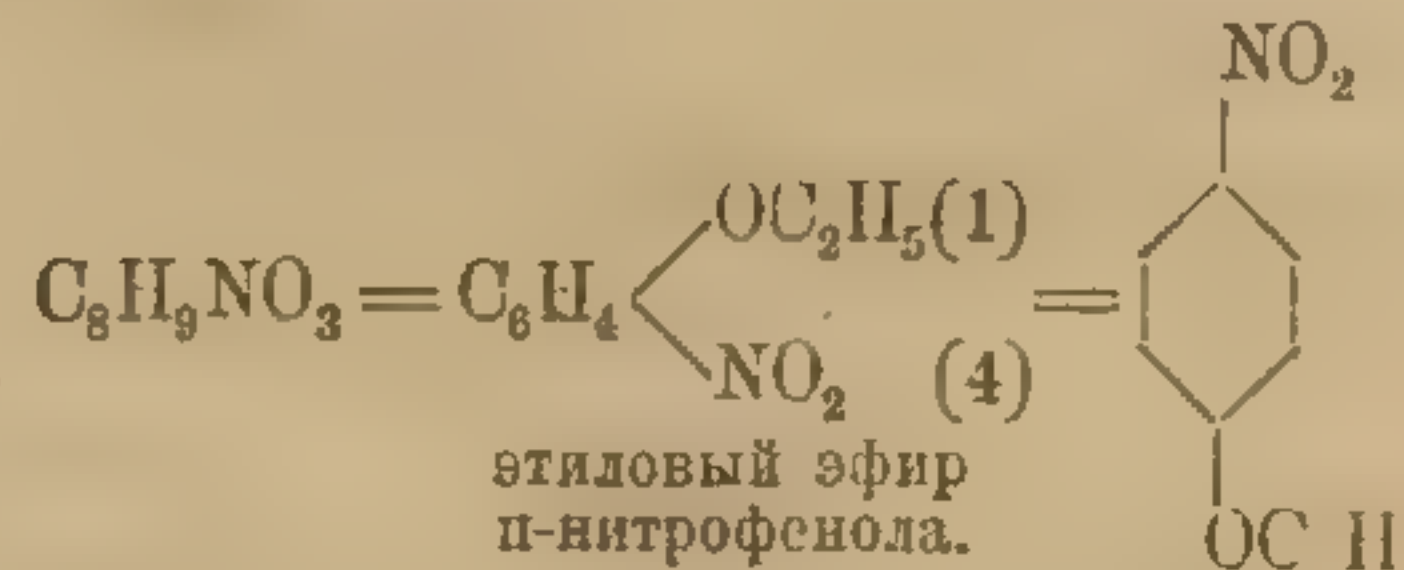
Получение:

90 гр. п-нитроацетанилида,
60 гр. едкого натра,
150 гр. воды.

В круглодонную колбу, емкостью в 500 куб. см., вносят 90 гр. пара-нитроацетанилида и раствор 60 гр. едкого натра в 150 куб. см. воды. Смесь кипятят с обратным холодильником в вытяжном шкафу до прекращения выделения аммиака. Операция эта идет очень медленно и обыкновенно продолжается около 2—3 дней. Когда перестанет выделяться аммиак, смесь охлаждают; при этом выделяется п-нитрофенолят натрия в виде красных игл. Их высушивают и разлагают кипящей соляной кислотой. При охлаждении из сильно кислой жидкости выкристаллизовываются светло-желтые иглы. Многократной перекристаллизацией из соляной кислоты или из разбавленного спирта получают совершенно чистый п-нитрофенол¹⁾.

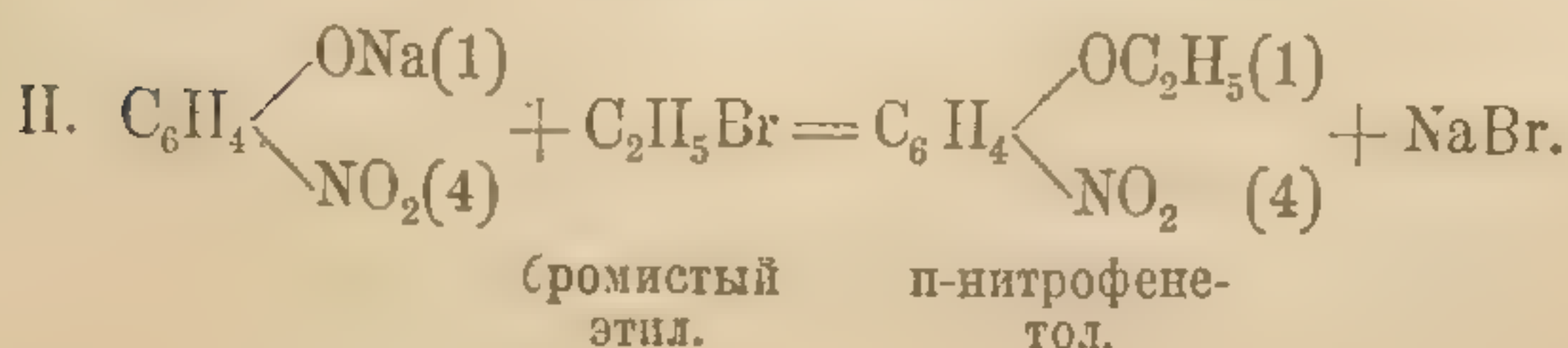
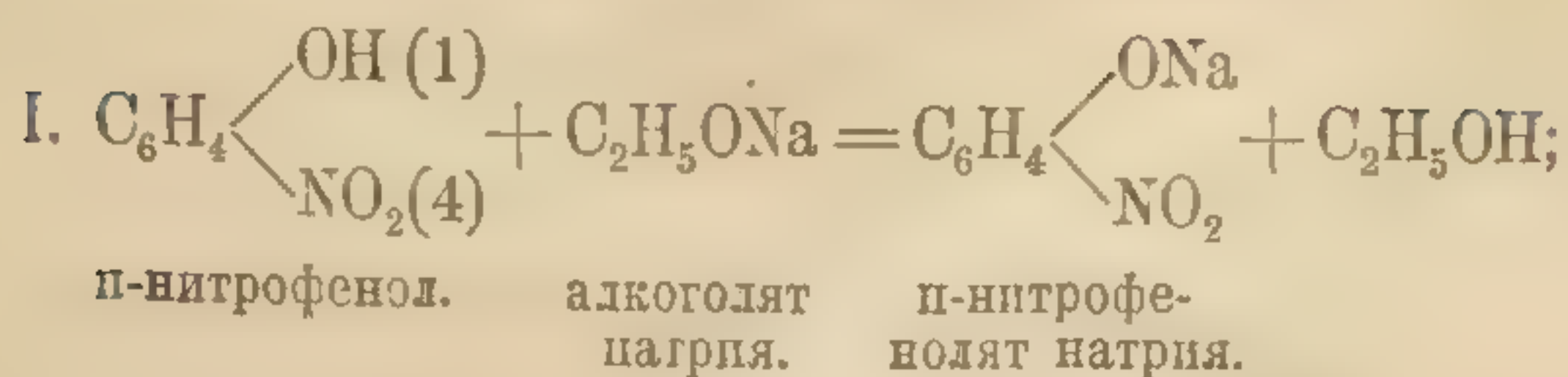
Литература: Paul Wagner: Ber. (1879), VII, 77.

11. Пара-нитрофенетол:



¹⁾ Свойства п-нитрофенола см. стр. 23.

Химический процесс:



Получение:

11,5 гр. металлического натрия,
150 куб. см. спирта,
69,5 гр. п-нитрофенола,
400 куб. см. спирта,
70 гр. бромистого этила.

I. Пара-нитрофенолят натрия получается следующим образом: 11,5 гр. металлического натрия растворяют в 150 куб. см. абсолютного спирта, прибавляют крепкий раствор 69,5 гр. п-нитрофенола и спирт отгоняют на водяной бане. Для получения безводной натриевой соли п-нитрофенола полученную желтую соль сушат в сушильном шкафу при 110° до образования красной соли (выше нагревать нельзя, так как она может разложиться со взрывом); ее надо сохранять в закрытой склянке.

II. Для получения п-нитрофенетола к 80,5 гр. безводного п-нитрофенолята натрия приливают в литровой колбе, снабженной хорошо действующим обратным холодильником, 400 куб. см. спирта и 70 гр. бромистого этила. Смесь кипятят на водяной бане до обезцвечивания осадка, что обыкновенно достигается 2-дневным нагреванием. Тогда спирт отгоняют и прибавляют воды для осаждения п-нитрофенетола и для растворения выделившегося при реакции бромистого натрия и непрореагировавшего п-нитрофенолята натрия. П-нитрофенетол отжимают, сушат на глиняной тарелке и перекристаллизовывают¹⁾ из спирта.

Выход 60 гр.

При нагревании в запаянных трубках (или в автоклаве) при 100° реакция идет гораздо быстрее и не требует большого избытка бромистого этила²⁾.

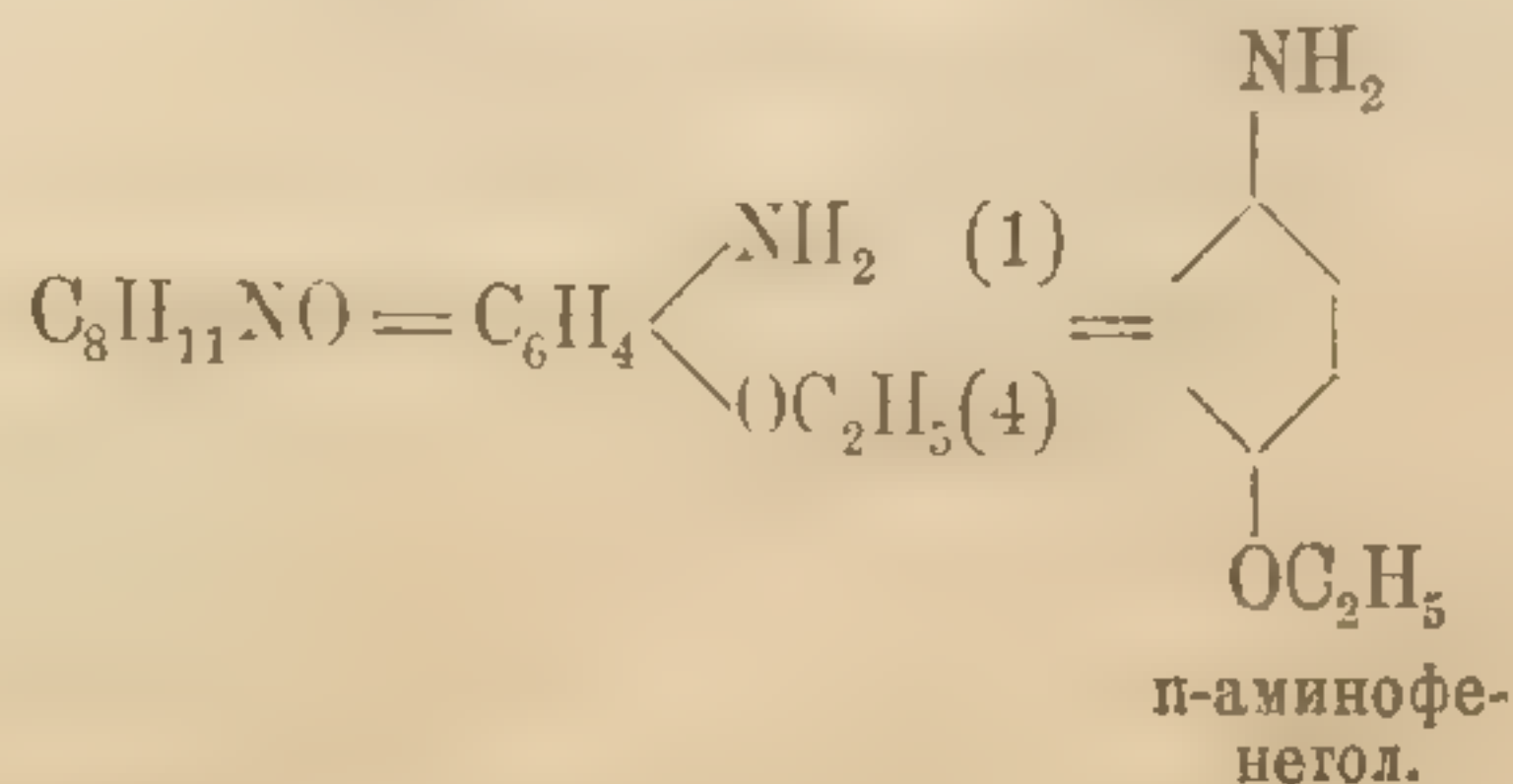
¹⁾ Полученный п-нитрофенетол можно также очистить перегонкой в вакууме или перегонкой с водяным паром.

²⁾ Берется избыток от 3—4%.

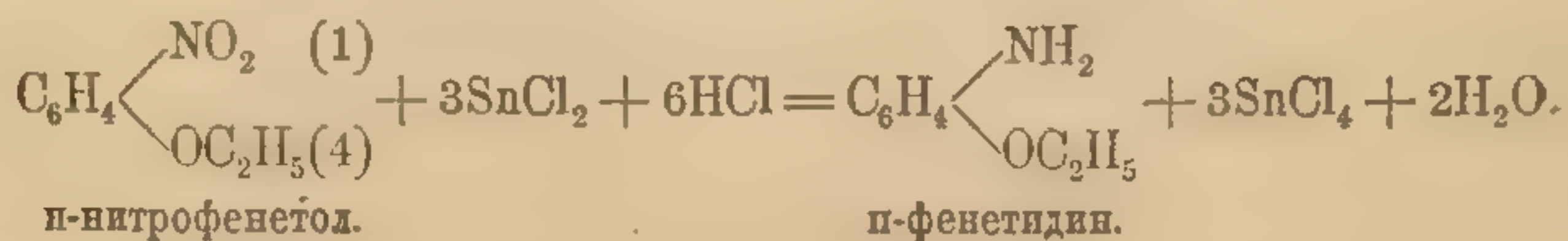
Свойства: п-нитрофенетол образует белые призмы, с т. пл. 60° . т. к. 283° при 758 мм. давл. В воде он совсем нерастворим, но растворяется в спирте и эфире.

Литература: Hallock: Am. chem. J. 1879, 1, 271; Fritsche: Lieb. Ann. 1879, 110, 166; Andreal: Journ. prakt. Chem. 1880 [2], 21, 331; Willgerodt: Ber. 1881, 14, 2636; 1882, 15, 1002; Kolbe: Journ. prakt. Chem. (1883) [2] 28, 62; Willgerodt и Ferko: Journ. prakt. Chem. 1886 (2) 33, 152; Э. Фрелих: „Практическое введение в органическую химию“, Рига, 1912 г., стр. 140.

12. Пара-Фенетидин:



Химический процесс:



Получение:

✓ 41,7 гр. п-нитрофенетола,
 ~ 160 гр. хлористого олова,
 200 + 50 + 10 куб. см. соляной кисл.,
 300 куб. с. воды.

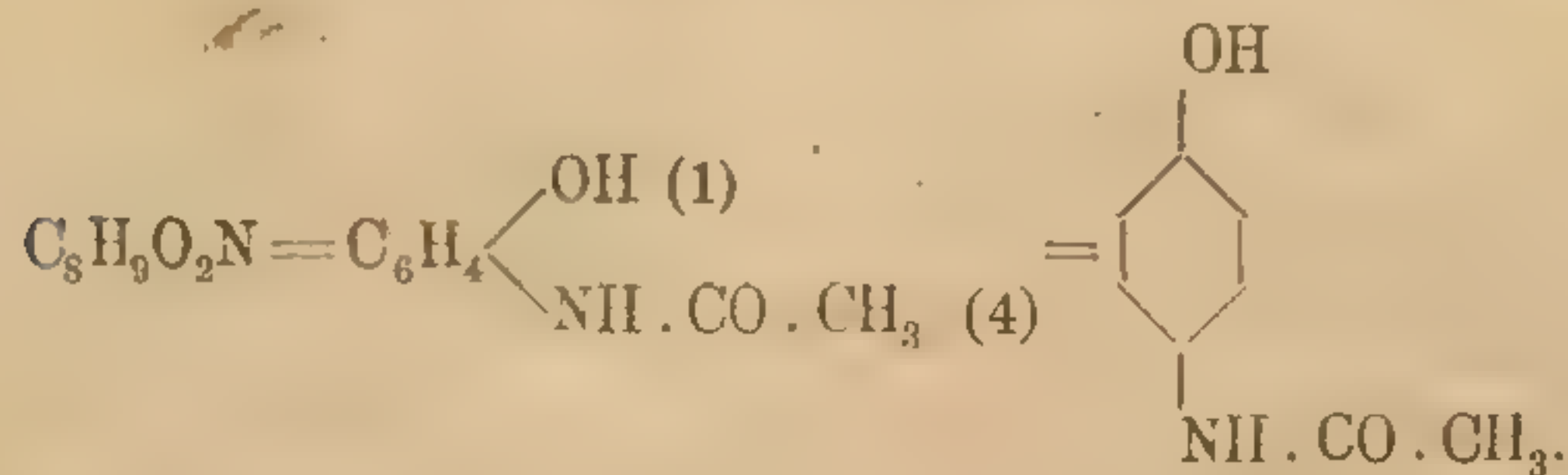
В нагретый до 50° — 60° раствор 160 гр. хлористого олова в 200 куб. см. соляной кислоты вносят небольшими порциями 41,7 гр. п-нитрофенетола. По окончании реакции, которая идет очень бурно, прибавляют еще 50 куб. см. соляной кислоты и оставляют раствор 12 часов на холоду. Выделившиеся кристаллы хлористоводородного п-аминофенетола растворяют при нагревании в 300 куб. с. воды и 10 куб. с. соляной кислоты и пропускают сероводород до полного осаждения олова. Затем сернистое олово отфильтровывают; осадок промывают горячей водой и, присоединив промывную воду к фильтрату, сгущают выпариванием. К сгущенному раствору прибавляют крепкой соляной кислоты, оставляют раствор на холоду и отфильтровывают выделившиеся кристаллы солянокислого п-аминофенетола. Для получения свободного п-аминофенетола к водному раствору соли прибавляют 10% раствор едкого натра до сильно щелочной реакции. Выделившийся

зверху слой отделяют в делительной воронке. Мутный водный раствор несколько раз взбалтывают с эфиром до тех пор, пока он не делается светлым. Эфирные вытяжки присоединяют к первоначально отделенному слою и сушат кусками едкого кали. Эфир отгоняют на водяной бане, а оставшийся п-фенетидин перегоняют на медной сетке, собирая часть, кипящую при 243°—244°.

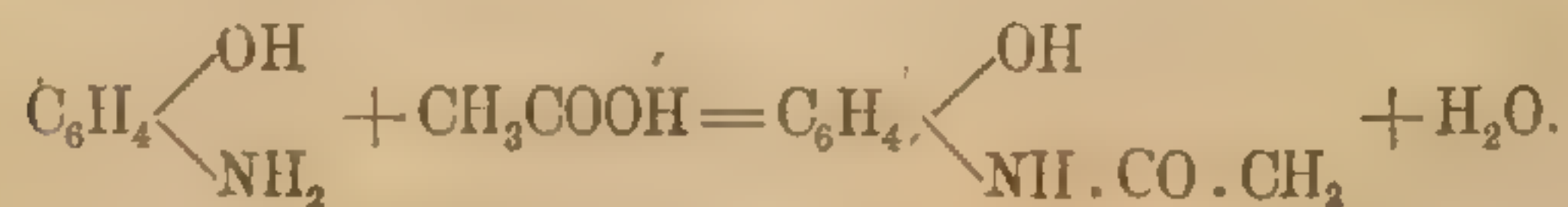
Свойства: п-фенетидин образует жидкость с т. к. 254°. Даже очень разбавленные водные растворы или водно-спиртовые растворы основания (или солей его) дают с каплей раствора хлорного железа интенсивно красно-фиолетовое окрашивание. Хлористоводородная соль основания образует длинные белые призмы т. пл. 234°; раствор соли дает с раствором хлорной извести осадок и красное окрашивание.

Литература: Hallock: Am. Chem. J. 1, 272; Ber. 22, 1782; Hinsberg: Lieb. Ann. 305, 278; Э. Фрелих: „Практическое введение в органическую химию“, Рига, 1912 г., стр. 141.—О получении п-фенетидина из диэтилдоксиазобензола по способу Риделя см. H. Erdmann: Anleitung zur Darstellung organischer chemischer Präparate, Stuttgart, 1894 г., стр. 466.

13. Пара-ацетил-аминофенол ¹⁾.



Химический процесс:



Получение:

100 гр. п-аминофенола,
200 гр. ледяной уксусной кислоты.

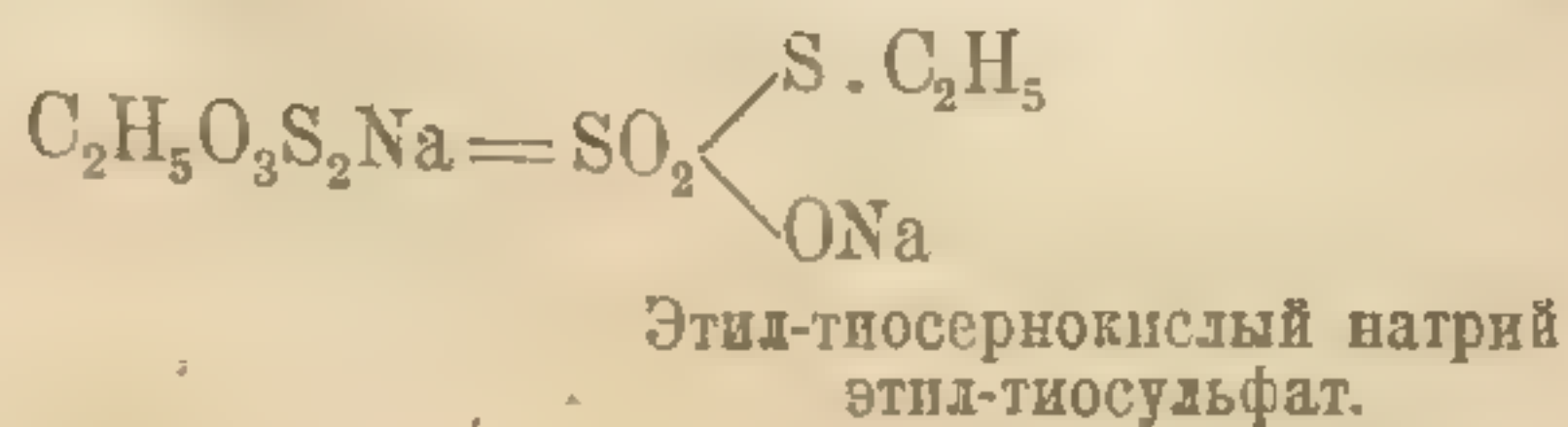
Смесь из 100 гр. п-аминофенола и 200 гр. ледяной уксусной кислоты кипятят в течение 4—5 часов. По охлаждении выделившийся п-ацетиламинофенол отсасывают и перекристаллизовывают из воды. При сгущении маточного раствора получается еще некоторое количество продукта.

Выход — 80%.

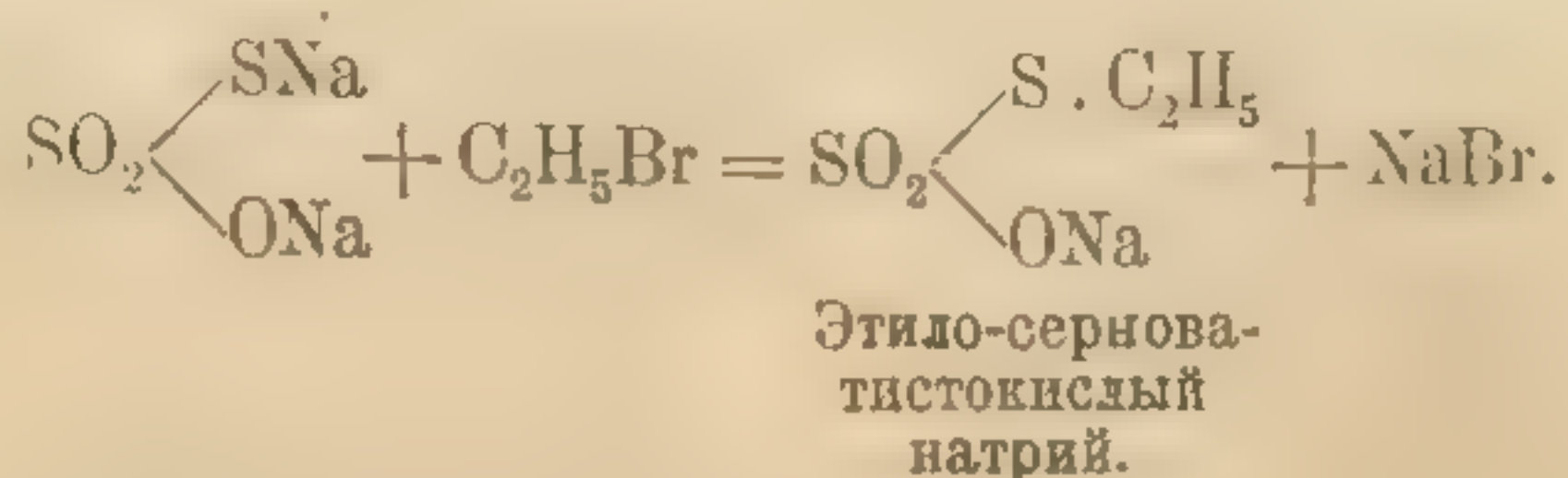
Свойства: Белые, слегка желтоватые кристаллы, т. пл. 165°, трудно растворимые в воде, легко в спирте.

¹⁾ По частному сообщению О. Ю. Магидсона.

14. Этило-серноватистокислый натрий.



Химический процесс:



I. Получение:

79 гр. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,
54,5 гр. бромистого этила,
спирт.

В колбе с обратным холодильником нагревают в течение нескольких часов 54,5 гр. бромистого этила с водным раствором 79 гр. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Полученный прозрачный водный раствор осторожно выпаривают на водяной бане досуха (рис. 42) и из сухого остатка кипящим спиртом извлекают этило-серноватистокислый натрий; большая же часть бромистого натрия и неизменившегося $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ остается в остатке. При охлаждении спиртового раствора выделяются блестящие листочки, которые после повторной кристаллизации из кипящего спирта можно считать вполне чистыми.

В лаборатории органической химии университета имени Шанявского под руководством проф. А. Е. Чичибабина разработан следующий метод получения с хорошими результатами:

II. Получение¹⁾:

124 гр. кристаллического гипосульфита,
55 гр. бромистого этила,
вода.

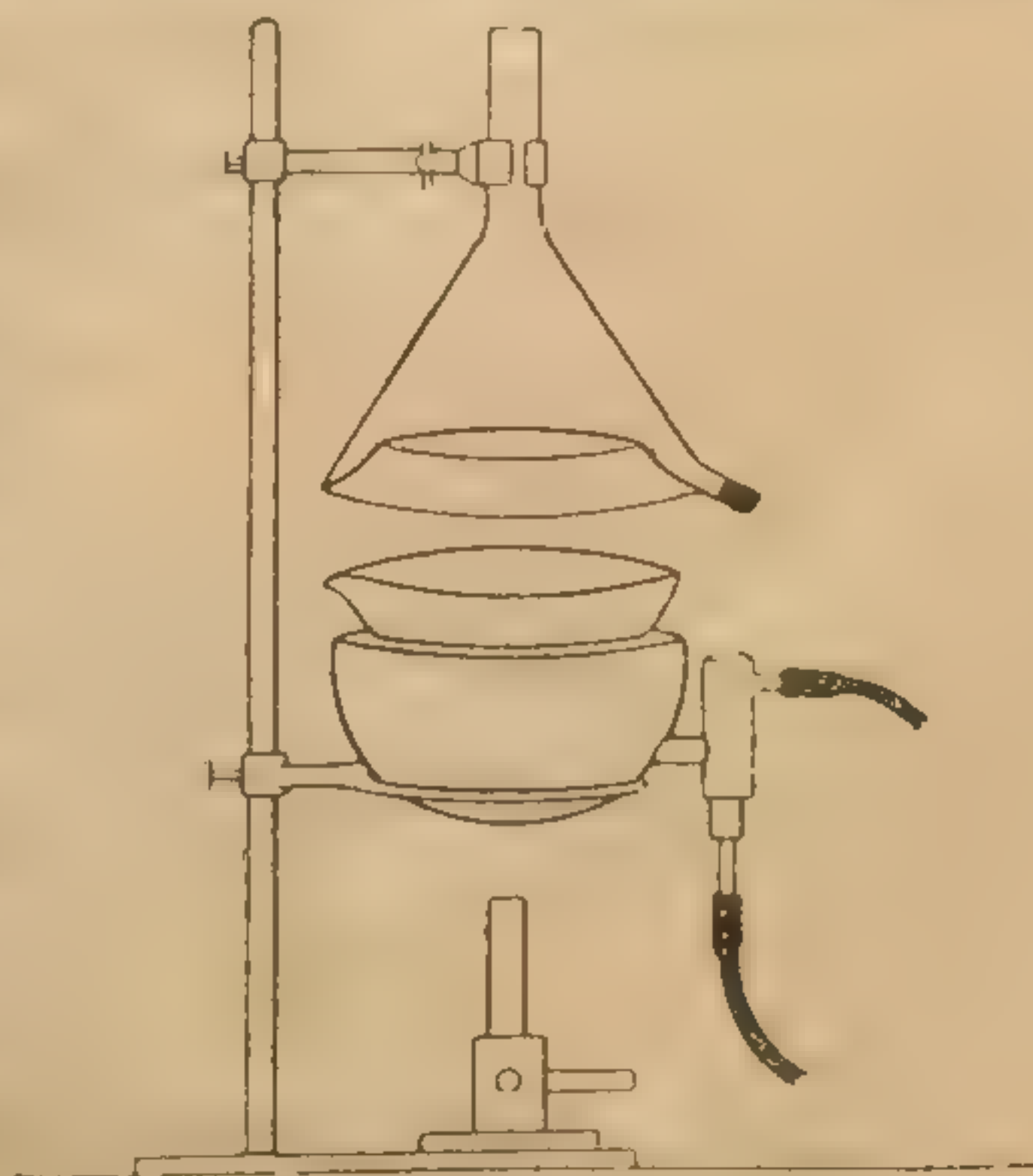


Рис. 42.

¹⁾ Из частного сообщения О. Ю. Магидсона.

Из 124 гр. гипосульфита готовят насыщенный водный раствор при температуре 25—30°, его наливают в плотно закрывающуюся склянку и прибавляют туда же 55 гр. бромистого этила. Склянку закупоривают, пробку завязывают бечевкой и погружают в водяную баню, в которой температура поддерживается 38—40°, во всяком случае не выше 40°.

Время от времени склянка взбалтывается. Реакция длится двое суток.

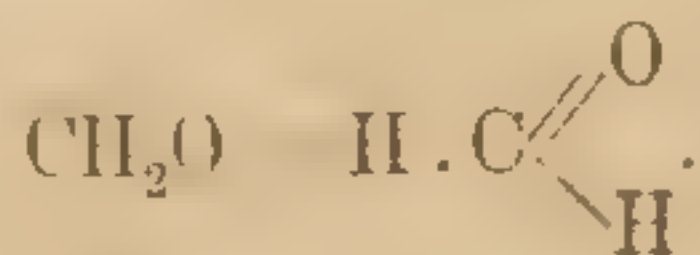
Полученный водный раствор этил-серноватисто-натриевой соли и бромистого натрия выпаривается в вакууме на водяной бане при температуре не выше 40°. Смесь солей разделяют горячим спиртом, как указано выше.

Свойства: Этило-серноватистокислый натрий представляет тонкие блестящие листочки. Нейтральный водный раствор соли очень мало разлагается при нагревании на кипящей водяной бане; если же к раствору прибавить небольшое количество соляной кислоты, моментально наступает разложение и появляется запах меркаптана.

Реакции: Водно-спиртовой раствор этило-серноватистокислого натрия дает трудно растворимые осадки с азотнокислым серебром или хлорной ртутью (HgCl_2).

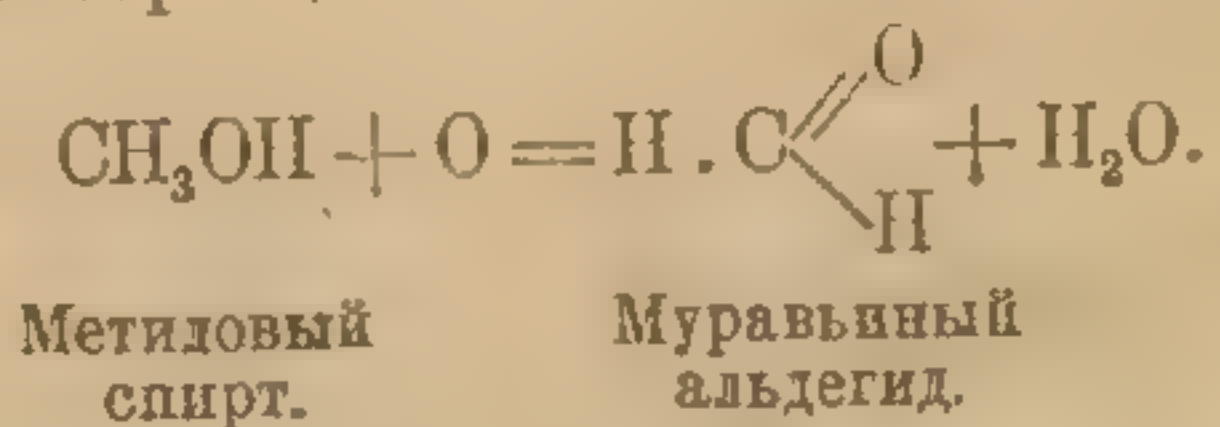
Литература: Haus Bunte: Ber. (1874), VII, 646; Ber. XXVI, 996.

15. Формальдегид:



Метанал¹⁾, муравьиный альдегид.

Химический процесс:



I. Получение водного формальдегида (формалина, формола, *Formaldehydum solutum*):

200 гр. метилового спирта.

Для получения формальдегида удобно пользоваться прибором, изображенным на рис. 43 и состоящим из следующих частей:

1. Промывалки с крепкой серной кислотой.

¹⁾ По жевевской номенклатуре.

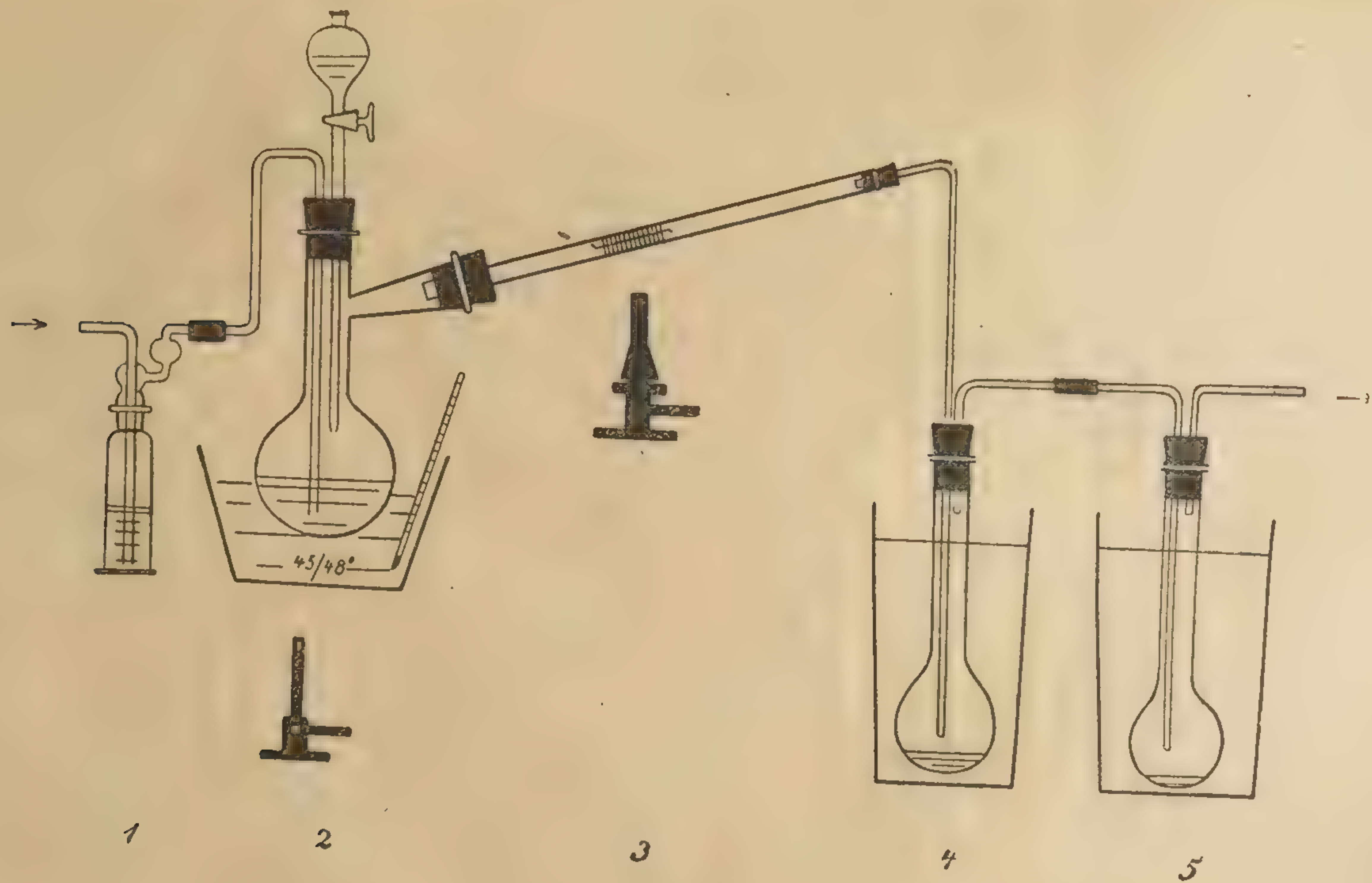


Рис. 43.

2. Круглодонной колбы, емкостью в $1\frac{1}{2}$ литра, к которой припаяна боковая трубка¹⁾.

В колбу вливают 200 куб. см. чистого метилового спирта, закрывают пробкой, в которую входят капельная воронка (для приливания спирта) и трубка, соединенная с промывалкой. Колбу ставят на водяную баню, температура которой во время реакции должна быть доведена до 45° — 48° .

3. Трубки тугоплавкого стекла (трубка для сожжения), длиною в 30 см., диаметр 1 см.; ее соединяют с колбой. В нижней трети трубки находится медная спираль²⁾ длиною в 3 см. (как при органическом анализе).

4. Из двух длинногорлых колб, емкостью в 200 куб. см. каждая; они целиком погружаются в ледяную воду. Колбы соединяют между собой и с тугоплавкой трубкой так, как это показано на рис. 43.

Когда аппарат налажен, то сначала нагревают всю тугоплавкую трубку, а затем накаливают ее в том месте, где находится медная спираль. Аппарат соединяют с хорошо действующим насосом при помощи трубки, входящей в колбу (5), и просасывают сильный ток воздуха. Из промывалки с крепкой серной кислотой воздух попадает в нагретую колбу, в которой он смешивается с парами метилового спирта. Эти пары, проходя в смеси с воздухом через нагретую медную спираль, большей частью окисляются, и таким образом получается формальдегид и вода. При этом процессе окисления выделяется так много тепла, что даже после удаления горелки спираль долго еще остается накаленной. Полученный формальдегид вместе с выделившейся водой и непрореагировавшим метиловым спиртом собирается в колбе (4).

При описанных условиях, обыкновенно, получается 160 куб. см. 40% ного раствора формальдегида в смеси воды и метилового спирта. Не сгустившийся в колбе (4) формальдегид сгущается в колбе (5). Выход зависит от степени нагревания спирали, которая не должна быть сильно накалена, так как метиловый спирт может при этом окислиться до угольной кислоты.

Чистый водный раствор формальдегида, свободный от метилового спирта, получается при нагревании параформальдегида: выделяющиеся пары проводят в воду.

Параформальдегид³⁾— $(\text{CH}_2\text{O})_n$ —получается при испарении водного формальдегида в эксикаторе над серной кислотой, при этом

¹⁾ Можно также пользоваться круглодонной колбой (с узким горлышком), соединенным рогатым форштоссом (рис. 1).

²⁾ Можно употреблять окись меди, полученную следующим образом: обыкновенный азбест пропитывают крепким раствором уксуснокислой меди и прокалывают. На волокнах азбеста выделяется окись меди в очень мелком виде.

³⁾ Параформальдегид, известный также под названием триформоль, триокси-метилена и параформ, находит медицинское применение.

формальдегид полимеризуется и выделяется в виде белого, аморфного вещества, известного под названием параформальдегида, которому раньше приписывали молекулярную формулу триоксиметилена.

II. Получение безводного формальдегида:

100 гр. хорошо высушенного параформальдегида,
твердая угольная кислота + эфир.

В колбочке нагревают 100 гр. хорошо высушенного параформальдегида и выделяющийся формальдегид сгущают в жидкость в U-образной трубке, охлаждаемой смесью твердой угольной кислоты и эфира¹⁾.

Свойства: Безводный формальдегид представляет газ с острым запахом; при сильном охлаждении он сгущается в бесцветную жидкость с т. к. -21° , затвердевающую при -92° . При -80° уд. в. его = 0,9172; при 20° — 0,8153. При очень низких температурах он сравнительно долго сохраняется, но уже при -20° он превращается в твердую белую массу. Формальдегид легко растворим в воде и в алкоголе. Вода растворяет до 55% формальдегида. Пары его являются прекрасным дезинфицирующим средством.

Свойства водного формальдегида: Водные растворы формальдегида, известные в продаже под названием формалина или формоля, обыкновенно содержат около 40% формальдегида с примесью метилового спирта. Они имеют очень резкий и характерный запах. На кожу растворы эти действуют разрушительно. Надо очень остерегаться, чтобы раствор формальдегида не попал в глаза, так как он вызывает сильное воспаление их. Уд. веса растворов водного формальдегида различной концентрации, при 18° , следующие (по Ауэрбаху) (см. табл. стр. 50).

Параформальдегид²⁾ представляет аморфный белый порошок с запахом формальдегида; он легко растворяется в теплой воде и образует жидкость, тождественную с обыкновенным раствором формальдегида. Химическая структура параформальдегида еще точно не установлена.

Реакции на формальдегид: I. В пробирке к 3 куб. см. разбавленного раствора азотнокислого серебра приливают несколько ка-

¹⁾ Для охлаждения служит лед и охлаждающие смеси. Из последних важнейшими являются следующие:

Темпер. понижается на:

1 ч. хлористого кальция + 4 ч. воды	15° C.
8 ч. глауберовой соли + 5 ч. конц. солян. кисл.	17° C.
1 ч. поваренной соли + 3 ч. снега (или льда)	21° C.
1 ч. разбавленной серной кисл. + 1 ч. снега (или льда)	50° C.
твердая угольная кисл. + эфир	100° C.

²⁾ Согласно исследованиям Ауэрбаха, получено шесть различных твердых полимеров формальдегида.

цель водного аммиака до тех пор, пока выделившийся осадок опять не растворится, и приливают две капли раствора формальдегида; тогда при слабом нагревании (иногда уже на холоду) на стенках пробирки выделяется металлическое серебро в виде блестящего зеркала¹⁾.

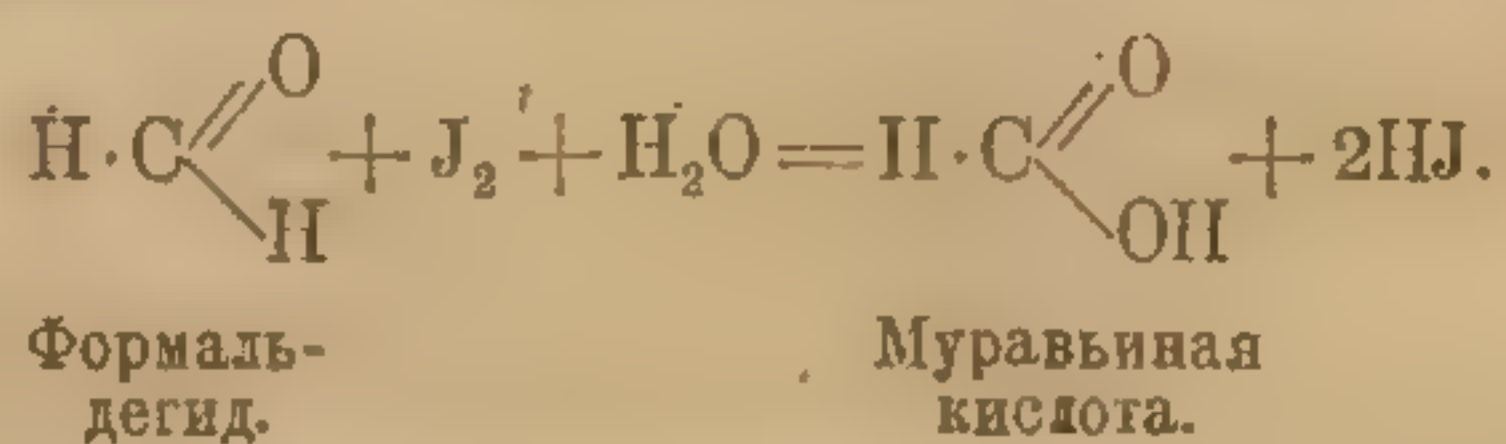
II. К раствору формальдегида прибавляют аммиак до щелочной реакции и смесь выпаривают на водяной бане; при этом получается гексаметилентетрамин: $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ в виде белой кристаллической, в воде растворимой массы.

Гр. CH_2O в 100 куб. см. раствора.	Гр. CH_2O в 100 гр. раствора.	Уд. в.
2,24	2,23	1,0054
4,66	4,60	1,0126
11,08	10,74	1,0311
14,15	13,59	1,0410
19,89	18,82	1,0568
25,44	23,73	1,0719
30,17	27,80	1,0853
37,72	34,11	1,1057
41,87	37,53	1,1158

Количественное определение формальдегида.

I. Иодометрический метод.

Метод этот основан на окислении формальдегида в щелочном растворе избытком иода в муравьиную кислоту. Реакция идет по следующему уравнению:



Полученная соль муравьиной кислоты дальше не окисляется иодом; последний также не реагирует с имеющимся (в виде примеси) метиловым спиртом. В присутствии этилового спирта, уксусного альдегида, ацетона определение дает неверные результаты, так как эти

¹⁾ Особенно красивое зеркало получается, если пробирку предварительно очистить от всяких следов жира, что достигается нагреванием с небольшим количеством раствора едкого натра.

вещества реагируют с подом с образованием подформа. Избыток пода титруется обратно.

Титрование по Ре́ска: В стаканчике с притертой пробкой точно отвешивают около 5 гр. раствора формальдегида и разбавляют его до 500 куб. см. К 5 куб. см. полученного раствора приливают 20 куб. см. $\frac{1}{10}$ N раствора иода и 5 куб. см. $\frac{1}{1}$ N раствора щелочи и оставляют стоять 15 минут. При этом желтоватая смесь обесцвечивается. К ней приливают 5 куб. см. $\frac{1}{1}$ N кислоты и титруют $\frac{1}{10}$ N раствором тиосульфата ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

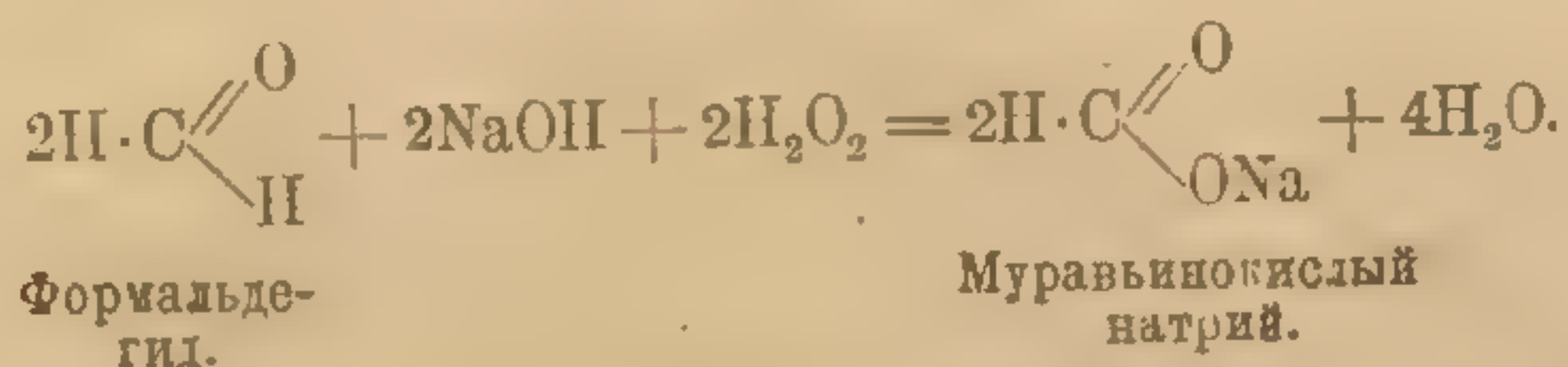
Каждый куб. см. употребленного $\frac{1}{10}$ N раствора иода соответствует 0,0015 гр. формальдегида.

Таким же образом можно титровать параформальдегид, растворив отвешенное его количество в $\frac{1}{1}$ N растворе щелочи.

II. Определение с перекисью водорода.

Определение основано на окислении формальдегида перекисью водорода в растворе едкого натра до муравьинокислого натра и на обратном титровании непрореагировавшего едкого натра.

Реакция идет по следующему уравнению:



При условиях окисления, описанных ниже, присутствующий в виде примеси метиловый спирт не изменяется.

Титрование: В склянке с притертой пробкой точно отвешивают около 3 гр. раствора формальдегида (или 1 гр. параформальдегида); их вливают в 25 куб. см.¹⁾ $\frac{2}{1}$ N раствора едкого натра, находящегося в высокой эрленмейеровской колбе. К этой смеси через воронку сейчас же медленно приливают (в течение 3 минут) 50 куб. см. чистой перекиси водорода²⁾, содержащей 2,5—3 весовых процента. После 10-минутного³⁾ стояния воронку промывают прокипяченной водой, свободной от угольной кислоты, и избыток едкого натра титруется обратно $\frac{2}{1}$ N раствором серной кислоты, при чем индикатором служит лакмусовая настойка⁴⁾.

¹⁾ Если раствор формальдегида крепче 45%, то берут 30 куб. см. $\frac{2}{1}$ N раствора едкого натра.

²⁾ Если перекись водорода и формальдегид содержат примеси кислоты, то количество ее при дальнейшем вычислении должно быть принято во внимание.

³⁾ При растворе, содержащем больше 30% формальдегида, достаточно 3 минут.

⁴⁾ Чувствительную лакмусовую настойку (тинктуру) получают следующим образом: продажный лакмус растирают и вываривают 3—4 раза с 80% спиртом; спиртовый

Каждый куб. см. употребленного $\frac{1}{2}$ N едкого натра соответствует 0,06 гр. формальдегида.

Испытание: Раствор формальдегида не должен изменяться от прибавления раствора азотнокислого бария, от сероводорода, от раствора азотнокислого серебра (при последней пробе надо прибавить предварительно несколько капель азотной кислоты).

По испарении 5 куб. см. раствора формальдегида и прокаливании, не должен получиться весомый остаток. Содержание формальдегида определяется по выше указанным методам.

Литература: Бутлеров: Lieb. Ann. (1859), 111, 242; Hoffmann, Ber. (1869), 2, 156, 1878 (II), 1685; Tollens, Ber. (1883), 16, 917; (1884), 17, 653; (1886), 19, 2133; (1888), 21, 3503; Löw, Journ. prakt. Chem. N. F. (1886), 33, 321; Ber. (1887), 20, 144; (1889), 22, 470; Kekulé, Ber. (1892), 25, 2435; Trillat, C. R. (1893), 116, 891; 137, 187. Орлов: Ж. Р. Х. О, 39, 855, 1023. W. Henle: Anleitung für das organisch präparative Praktikum, 1909 г., стр. 66; S. Levy's Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate, 1902 г., стр. 77. Pharmacopoea Helvetica, Deutsche Ausgabe, 1907 г., стр. 204. — О количественном определении формальдегида: Romijn, Fres. Zeit. (1897), 36, 19; Verein f. chem. industrie in Mainz: Fres. Zeit. (1900), 39, 60; Peška, Chem. Ztg. (1901), 25, 743; Blank, Finkenbeiner, Ber. (1898), 31, 2979; 32, 2141; Chem. Ztg. 1901, 25, 794. — О определении содержания метилового спирта в продажном формальдегиде см. Chem. Ztg., 1904, Repert. 283. — О получении формальдегида заводским путем см. немецкий патент 228697 и франц. патент 426873. — О получении формальдегида из метана см. америк. патент 774824; франц. патент 352687 и немецкие патенты 168291 и 214155. — О получении формальдегида из муравьиной кислоты см. нем. патент 185932. — О получении формальдегида в виде твердых препаратов (не полимеризованного) для целей дезинфекции см. немецк. патент 163325, также английский патент 23460 (1902 г.) — К теории каталитических реакций см. ст. Euler'a: Zeit. phys. chem. 36, 642 (1901); ст. Noyes'a и Sammet'a: Zeit. phys. chem. 41, 11 (1902); см. также Weyl: Die Methoden der organischen Chemie, „Katalyse“, т. I, стр. 277, 281.

16. Хлористый ацетил:



Хлористый этаноил ¹⁾, хлорангидрид уксусной кислоты.

Химический процесс:



Получение:

120 гр. ледяной уксусной кислоты.

90 > треххлористого фосфора.

раствор отфильтровывают, а оставшуюся массу сушат на водяной бане для удаления спирта и настаивают ее с шестикратным количеством дистиллированной воды и фильтруют. Полученный фильтрат, после прибавления к нему разбавленного раствора соляной кислоты до фиолетового окрашивания, применяют в качестве индикатора. Его сохраняют в сосуде, закрытом ватой. В плотно закупоренных сосудах настойка медленно обесцвечивается.

¹⁾ По женеvской номенклатуре.

В вюрцевскую колбу¹⁾, емкостью в 300 куб. см., вливают 120 гр. ледяной уксусной кислоты; колбу закрывают пробкой, в которую входит капельная воронка, ставят на водяную баню и соединяют с холодильником (рис. 10). Через воронку приливают по каплям довольно быстро 90 гр. треххлористого фосфора. При этом выделяются большие количества хлористого водорода. Жидкости, вначале смешавшиеся, вскоре начинают мутнеть и расслаиваться, при чем верхний, легко подвижный слой содержит хлористый ацетил, нижний же, более густой состоит из смеси трехоксида фосфора (P_2O_5) и взятого избытка ледяной уксусной кислоты.

Когда прилито все количество треххлористого фосфора, трубку холодильника плотно соединяют с приемником²⁾ и нагревают водяную баню не выше 50° до тех пор, пока выделение хлористоводородного газа не делается очень слабым; тогда нагревают до кипения и отгоняют образовавшийся хлористый ацетил. Когда перегонка прекратится, содержимое приемника еще раз перегоняют из чистой вюрцевской колбы, собирая фракцию, кипящую между 50° и 56° . Если полученный таким образом хлористый ацетил, несмотря на взятый большой избыток уксусной кислоты, будет содержать примесь треххлористого фосфора³⁾, то ее удаляют следующим образом: к хлористому ацетилю прибавляют 2—3 гр. измельченного безводного уксуснокислого натрия⁴⁾, оставляют на несколько часов стоять и перегоняют, опять собирая фракцию от 50° до 52° .

Выход = 80% теоретического количества.

Часто хлористый ацетил содержит хлористый водород. Клайзен⁵⁾ рекомендует его удалить осторожной перегонкой на водяной бане над диметиланилином. Очистив хлористый ацетил от примесей и перегнав его с дефлегматором, можно получить чистый продукт т. к. 51° .

Дополнение:

По американскому патенту 944372 хлористый ацетил можно получить следующим образом: к измельченному уксуснокислому натрию или кальцию медленно приливают четыреххлористого кремния⁶⁾ и смесь нагревают, помещивая ее, при температуре в 100° ; можно также про-

¹⁾ Весь аппарат устраивается под тягой.

²⁾ Так как хлористый ацетил разлагается от влаги воздуха, то его нельзя собирать в открытом приемнике; для этого трубку холодильника плотно соединяют с тобулированной склянкой (или с вюрцевской колбочкой), а к тубусу последней или к отводной трубке присоединяют хлоркальциевую трубку.

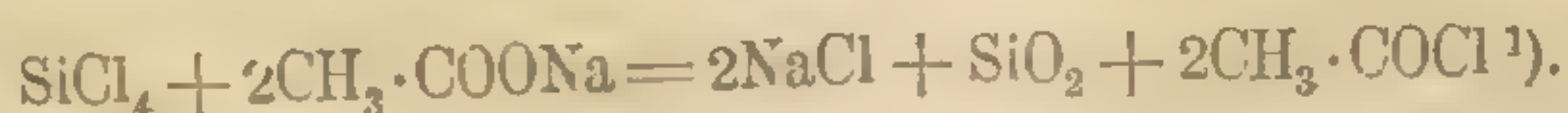
³⁾ См. ниже испытание.

⁴⁾ Получение его см. стр. —

⁵⁾ Claisen: Ber. (1900) 33, 1244, примеч.

⁶⁾ Четыреххлористый кремний представляет легко подвижную жидкость удельного веса 1,522 при 0° ; получение его см. Gattermann: Ber. 22, 188; см. книгу Бендера Приготовление и испытание неорганических препаратов; русский перевод, 1900 г., стр. 409.

пускать пары четыреххлористого кремния над нагретыми до 160—180° уксуснокислыми солями. Реакция протекает по следующему уравнению:



Свойства: Хлористый ацетил представляет бесцветную жидкость острого запаха т. к. 50,9°; уд. в. 1,1031 при 20°; влагой воздуха он превращается в уксусную кислоту и хлористый водород.

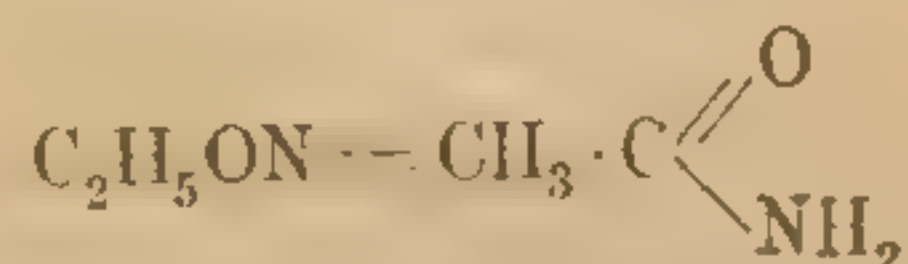
Реакции: При прибавлении к хлористому ацетилу:

- | | |
|------------|--|
| а) воды | получается уксусная кислота и хлористый водород; |
| б) спирта | » уксусный эфир » » » |
| в) аммиака | » ацетамид » » аммоний; |
| г) анилина | » ацетанилид » хлористоводородный анилин. |

Испытание: на примесь фосфористых соединений. В пробирке к 4—5 каплям испытуемого хлористого ацетила прибавляют небольшое количество воды и азотной кислоты: смесь кипятят и производят реакцию на фосфорную кислоту²⁾. Чистота препарата узнается по т. к., уд. в. и количественному содержанию хлора.

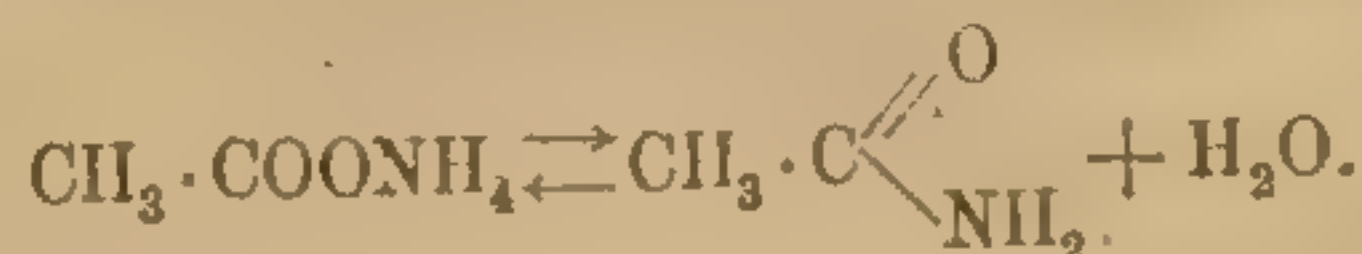
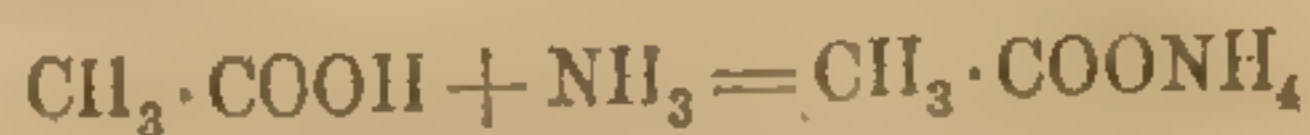
Литература: Beschanp.: Jahrb. 1855, 504; 1856, 427; Thorpe: Journ. Chem. Soc. (1880), 37, 186;—Bothmley, Thompson: Chem. News (1890), 12, 11. G rhardt. Lieb. Ann. 87, 63;—Амер. патент 944372;—о получении хлористого ацетила из уксуснокислых солей и хлористого сульфурла см. DRP. 151864;—о получении из уксуснокислого натрия и хлорсульфоновокислого натрия (ClSO_3Na) см. DRP. 146690.

17. Ацетамид:

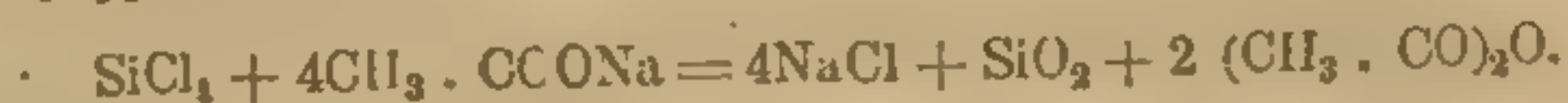


Этанамид, амид уксусной кислоты.

I. Химический процесс при получении из уксуснокислого аммония:



¹⁾ При других пропорциях по этому же патенту получается уксусный ангидрид по следующему уравнению:



²⁾ См. учебник аналитической химии (качественный анализ).

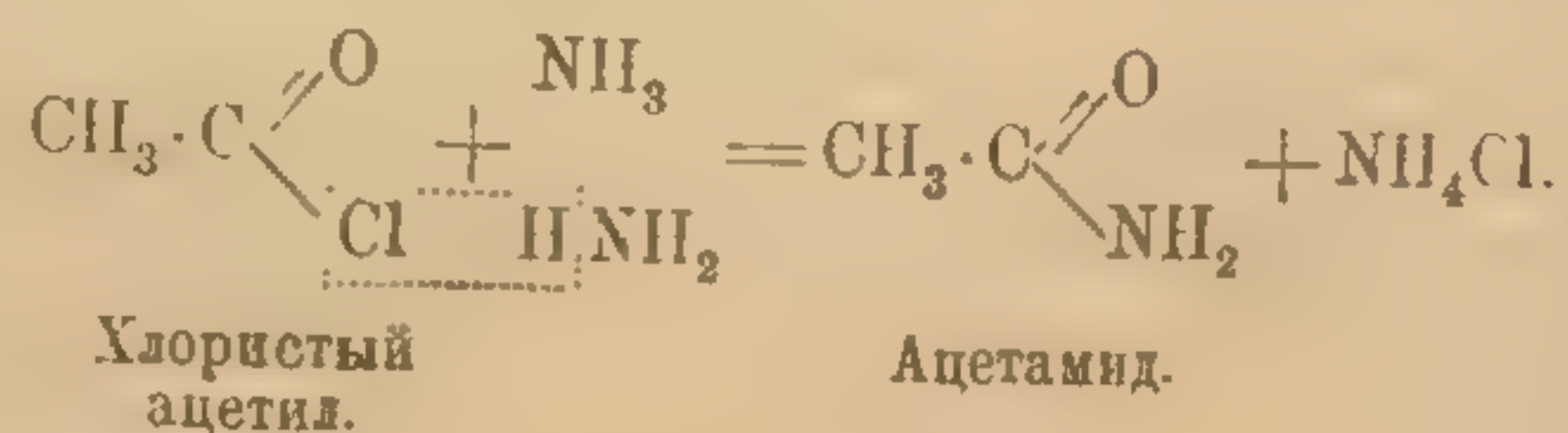
Получение:

100 гр. ледяной уксусной кисл.

100 гр. ледяной уксусной кисл. насыщают при нагревании сухим аммиаком и продукт реакции подвергают перегонке из реторты, в тубус которой проходит трубочка, проводящая струю сухого аммиака. При этом выше 190° гонится ацетамид в количестве 46 гр. Погон, кипящий ниже 190° , еще раз насыщают аммиаком и еще раз перегоняют из той же реторты; тогда выше 190° получается фракция, содержащая ацетамид в количестве 17 гр. С погоном, кипящим до 190° , опять повторяют ту же операцию и тогда получают еще некоторое количество ацетамида. Полученный твердый дистиллат охлаждают и отжимают на глиняной тарелке. Этот сырой ацетамид уже годится для дальнейших реакций. В очень чистом виде он получается после перекристаллизации из горячего бензола.

В общем выход доходит до 74 гр.

II. Химический процесс при получении из хлористого ацетила:



Получение:

50 гр. хлористого ацетила,

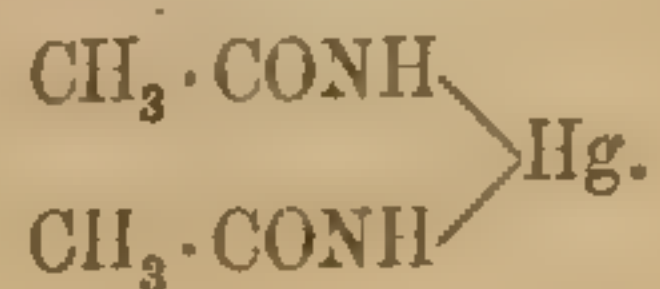
200 гр. 28%-ного водного аммиака.

К 200 гр. хорошо охлаждаемого 28%-ного водного аммиака приливают 50 гр. хлористого ацетила; жидкость выпаривают при обыкновенной температуре и остаток 2 раза извлекают абсолютным спиртом. После отгонки последнего, термометр быстро поднимается выше 200° . Загустевший дистиллат, перегнавшийся выше 205° , подвергают еще раз перегонке, собирая фракцию, кипящую 215° — 220° .

Выход 20,5 гр. (около 70% теорет. количества).

Свойства: Ацетамид образует бесцветные кристаллы с т. пл. 82 — 83° ; т. к. 222° (испр.) и уд. в. 1,159. В чистом виде он совершенно не имеет запаха. В воде и в спирте он хорошо растворим, труднее—в бензоле и эфире.

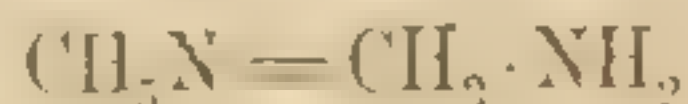
Реакции: получение ртутной соли ацетамида.



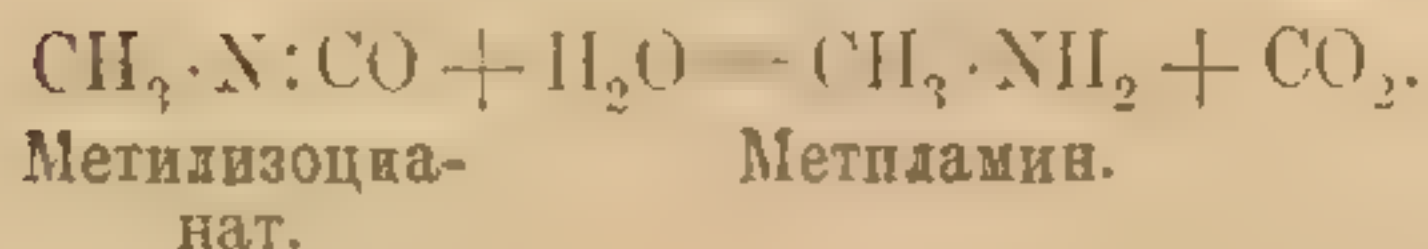
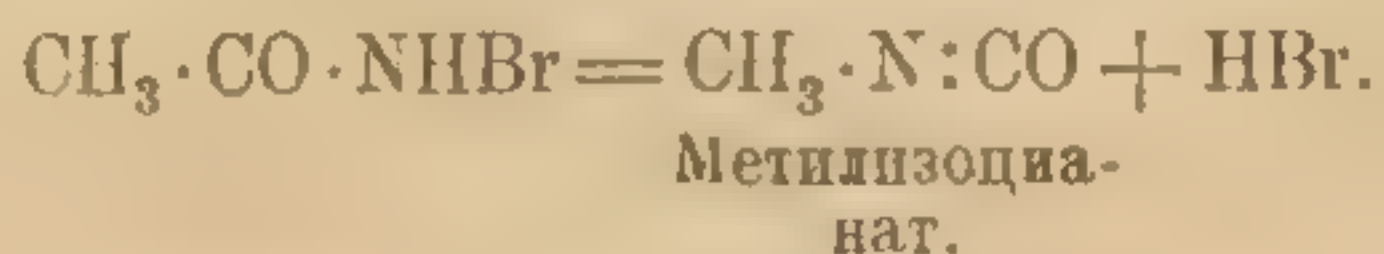
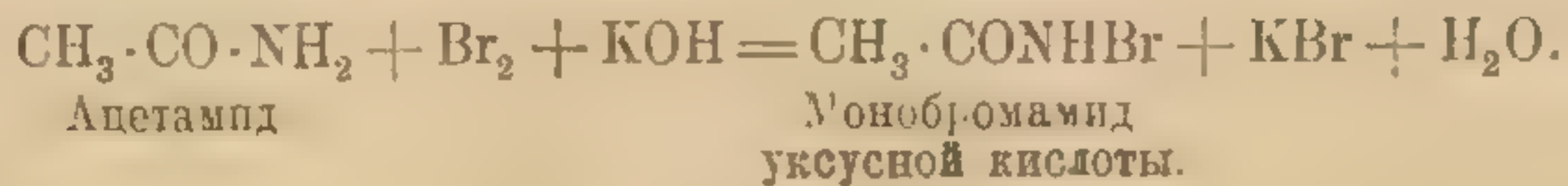
К водному раствору ацетамида прибавляют в небольшом избытке окись ртути и жидкость нагревают. Продукт реакции перекристаллизовывают из алкоголя; при этом получают призмы с т. пл. 195°.

Л и т е р а т у р а: Aschan: Ber. 31 (1898), 2347; Keller. Journ. prakt. Chem. 31, (2) (1895), 364; Марковников: Z. f. Chemie (1863), 534.

18. Метиламин.



I. Химический процесс:



Получение:

- 25 гр. ацетамида,
- 23 куб. см. брома (= 70 гр.),
- 40 гр. едкого кали в 350 куб. см. воды,
- 80 » » » 150 » » »
- 60 » крепкой соляной кислоты.
- 40 » воды.

К 25 гр. хорошо отжатого на глиняной тарелке ацетамида, находящимся в колбе, емкостью в $\frac{1}{2}$ литра, прибавляют 23 куб. см. брома (= 70 гр.). Туда же приливают небольшими порциями (хорошо охлаждая колбу ледяной водой) раствор из 40 гр. едкого кали в 350 куб. см. воды до тех пор, пока краснокоричневый цвет смеси не перейдет в светложелтый. Тогда полученную жидкость вливают в нагретый (в литровой колбе) до 75° раствор из 80 гр. едкого кали в 150 куб. см. воды; колбу нагревают на водяной бане так, чтобы температура жидкости держалась между 70—75° ¹⁾; нагревание продолжают в течение $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ часа до тех пор, пока раствор не сделается совершенно бесцветным и прозрачным. Тогда образовавшийся мети-

¹⁾ Если бы температура поднялась выше 75°, колбу быстро охлаждают холодной водой.

амин отгоняют из щелочного раствора водяным паром и поглощают его в приемнике, в который наливают 60 гр. крепкой соляной кислоты и 40 гр. воды. Для полного поглощения метиламина трубку холодильника или конец форштосса (надетого на конец холодильника) погружают в жидкость, находящуюся в приемнике. Когда отгоняющаяся жидкость перестанет давать щелочную реакцию, перегонку прекращают. Содержимое приемника выпаривают в фарфоровой чашке (на водяной бане), а досуха измельченный остаток высушивают при 110° и экстрагируют ¹⁾ горячим абсолютным спиртом. При этом хлористый аммоний не растворяется, из фильтрата же выкристаллизовывается хлористоводородная соль метиламина в виде тонких блестящих листочков; их отсасывают и высушивают в эксикаторе.

Выход 13 гр. хлористоводородной соли метиламина. При сгущении маточного раствора можно получить еще некоторое количество соли.

Извлечение твердых веществ с помощью экстракторов. В тех случаях, когда для извлечения твердого вещества из смеси нужны большие количества растворителя, пользуются экстракционными аппаратами, помощью которых небольшим количеством растворителя можно извлечь большие количества вещества. В этих аппаратах растворитель нагревается в приемнике; пары его сгущаются в холодильнике; сгущенная жидкость, стекая в экстрактор, извлекает экстрагируемое вещество, фильтруется и стекает обратно в приемник, в котором экстрагирующее вещество опять испаряется, совершая тот же путь.

Для лабораторных целей при работах с небольшими количествами пользуются аппаратом Сокслета, изображенным на рис. 44. Он состоит из следующих частей: 1) колбочки-приемника, 2) экстрактора, у которого с одной стороны припаяна дважды изогнутая трубка, служащая сифоном; с другой — трубка, по которой поднимаются пары экстрагирующей жидкости ²⁾, и 3) холодильника ³⁾. В экстрактор помещают гильзу из фильтровальной бумаги ⁴⁾, наполненную извлекаемым веществом ⁵⁾, затем плотно соединяют между собой отдельные части аппарата при помощи пробок или шлифов. Когда аппарат налажен, через холодильник приливают экстрагирующую жидкость до

¹⁾ См. ниже.

²⁾ В аппарате (измененном Клаузитцером), изображенном на рис. (справа), пары экстрагирующей жидкости поднимаются в стеклянный кожух окружающий экстрактор.

³⁾ Холодильник Либиха можно заменить шарообразным стеклянным или металлическим холодильником Сокслета, занимающим гораздо меньше места.

⁴⁾ Гильзу выбирают такой величины, чтобы она оканчивалась на 1 сантиметр ниже верхнего колена сифонной трубки. В продаже имеются также гильзы из аллюминия.

⁵⁾ Его покрывают слоем ваты.

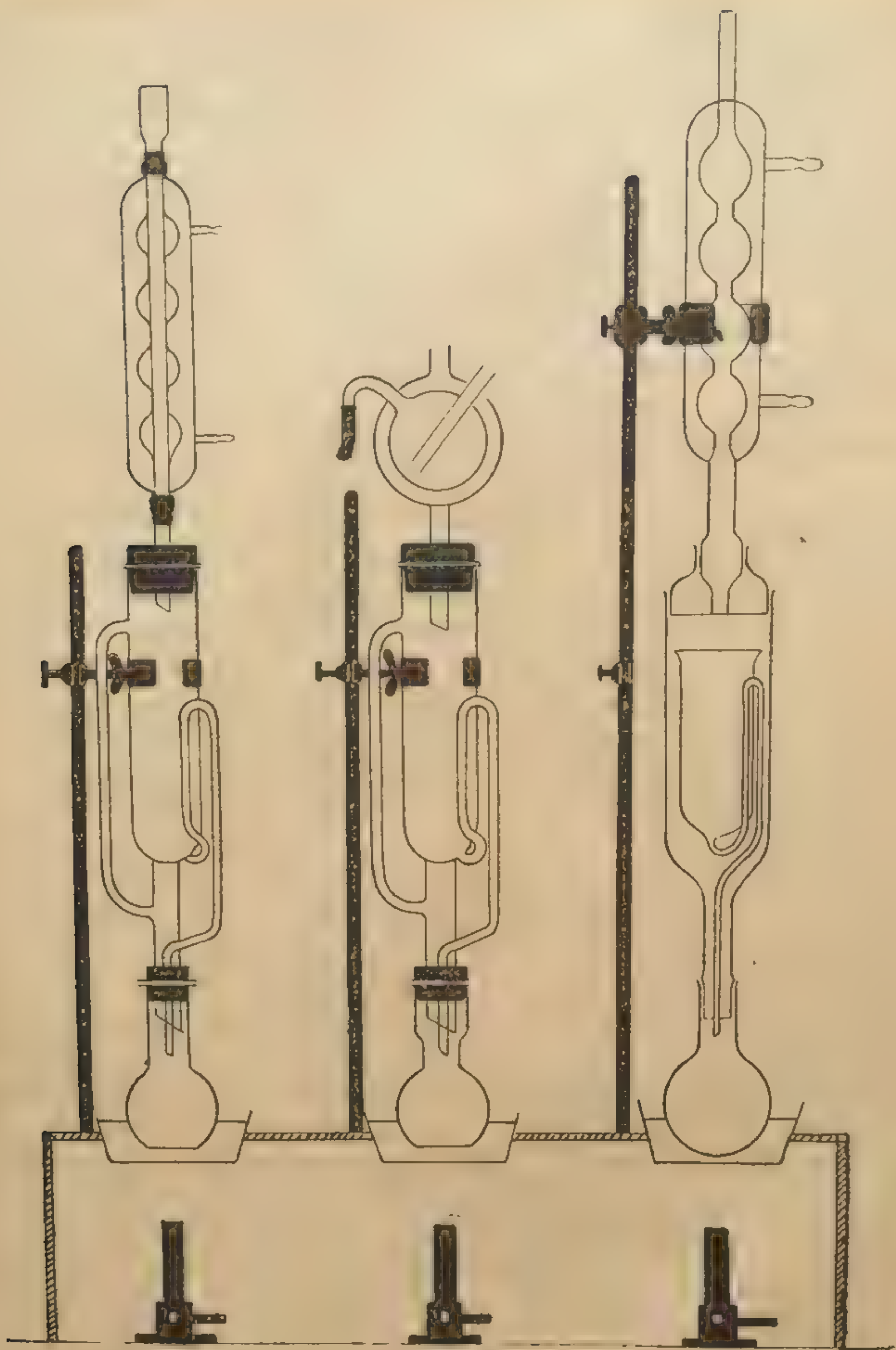


Рис. 44.

тех пор, пока она не достигнет высшей точки сифона, отсасывающего ее во внутрь колбочки-приемника. Тогда из холодильника наливают еще некоторое количество жидкости так, чтобы она наполнила экстрактор немного больше, чем наполовину, и приступают к нагреванию колбы-приемника. При этом пары экстрагирующей жидкости, поднимаясь по припаянной к экстрактору (слева) трубке (или в кожух, окружающий экстрактор), попадают в холодильник, в котором сгущаются; сгустившаяся жидкость стекает в гильзу, извлекает экстрагируемое вещество и фильтруется через гильзу. Как только образовавшийся раствор достигает высоты сифона, последний отсасывает его в колбочку-приемник.

При дальнейшем нагревании¹⁾ поднявшиеся пары экстрагирующей жидкости опять проделывают тот же путь. Таким образом нагревание ведут до тех пор, пока все количество экстрагируемого вещества не будет извлечено и весь экстракт не стечет в колбу-приемник.

В тех случаях, когда важно, чтобы экстрагируемое вещество извлекалось горячим растворителем, пользуются кожухом Клаузитцера²⁾ (изображенным на рис. 44 справа), в котором поднимающиеся пары одновременно нагревают находящийся в экстракторе растворитель.

Описанные аппараты Сокслета неудобны тем, что их нельзя иметь какой угодно величины и при том они очень ломки. Оба эти недостатка отсутствуют у аппаратов, изображенных на рис. 45 и 46. Аппараты эти (в них экстрактором служит бутылка, а приемником — колба) можно легко самому сконструировать. Они также могут быть применены в качестве экстракторов для жидкостей (перфораторов)³⁾: один — для более легких жидкостей, другой — для более тяжелых⁴⁾, чем вода.

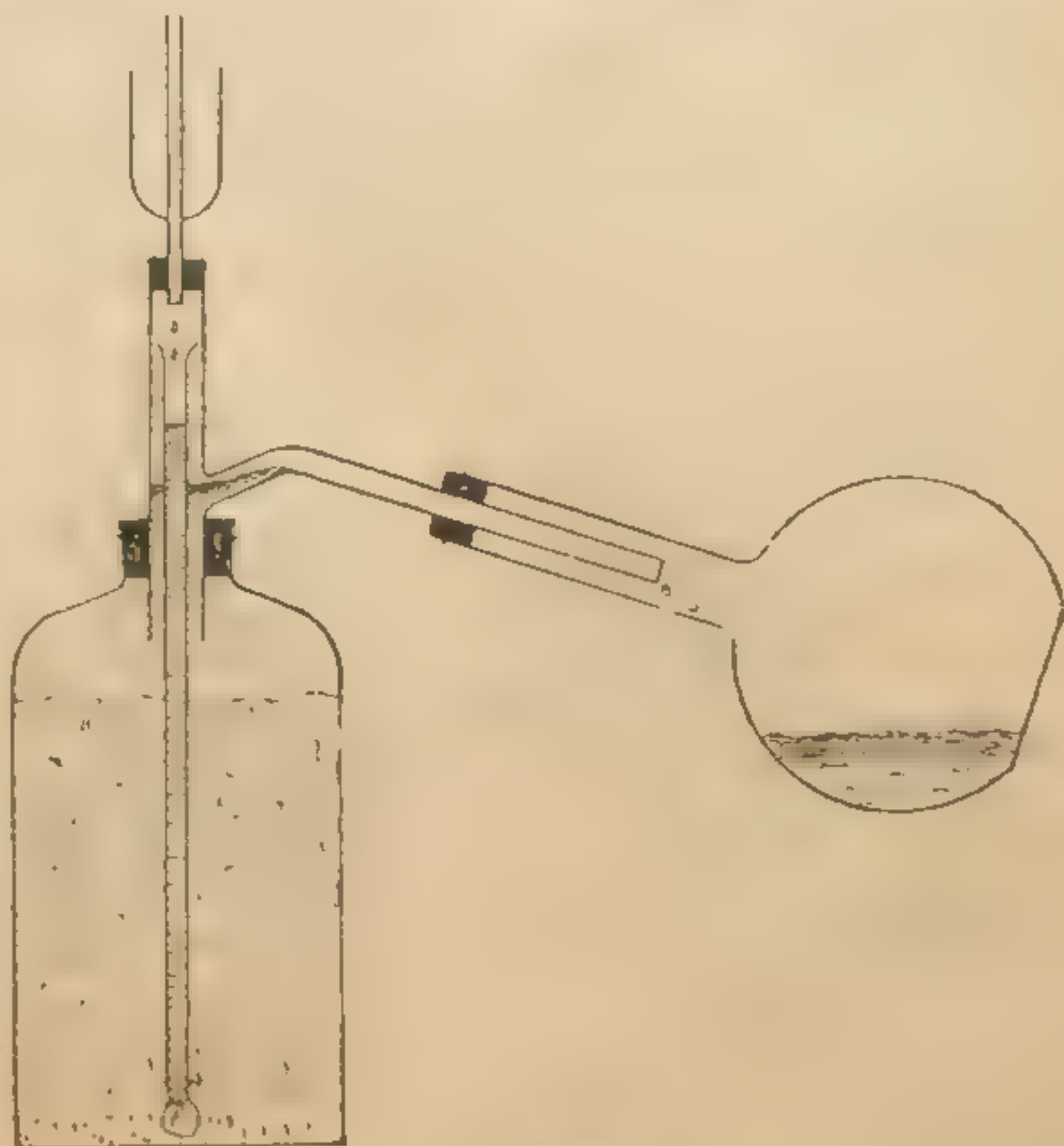


Рис. 45.

¹⁾ Во время нагревания надо следить за тем, чтобы в колбочке-приемнике всегда оставалось небольшое количество жидкости.

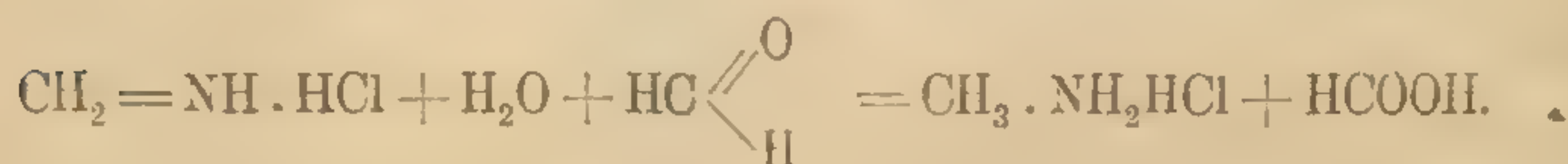
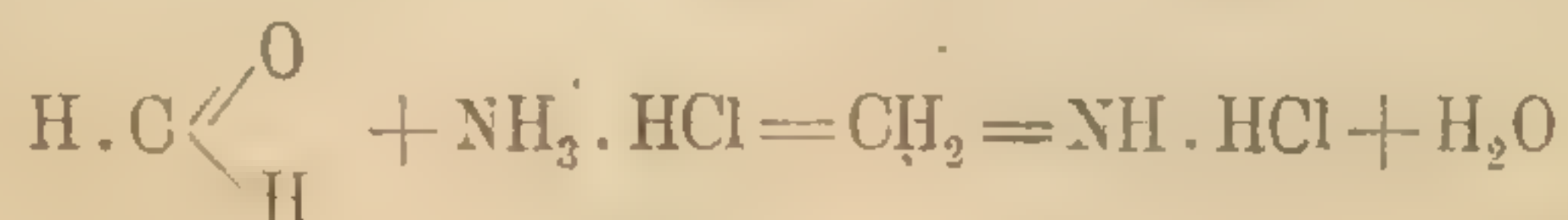
²⁾ См. стр. 57, примеч. 2.

³⁾ См. стр. —

⁴⁾ См. книгу D. H. Wester'a: *Anleitung zur Darstellung phytochemischer Übungspräparate*, 1913 г., стр. 12.

Свободный метиламин получают при приливании (по каплям) крепкого раствора едкого кали (1 : 1) к хлористоводородной соли метиламина, находящейся в колбочке. Выделяющийся газ¹⁾ обезвреживают проведением его через трубку, наполненную смесью кальция, и сгущают в хорошо охлаждаемых охлаждающей смесью (из льда и поваренной соли) трубках.

II. Химический процесс при получении по Е. А. Вернеру.



Получение:

250 гр. хлористого аммония,
500 гр. формалина,
хлороформ.

250 гр. хлористого аммония и 500 гр. формалина постепенно нагревают в колбе, соединенной с прямым холодильником. Термометр

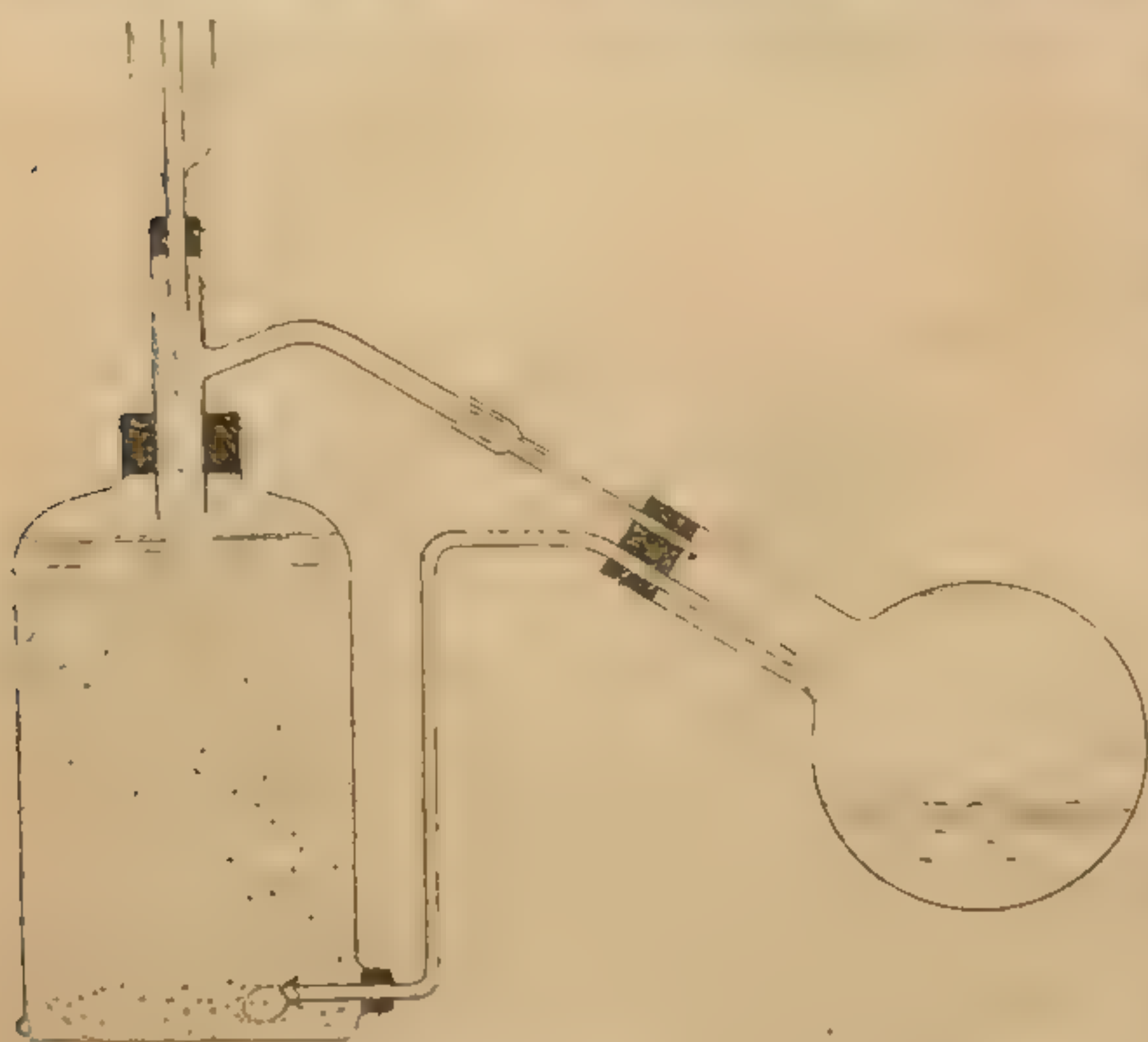


Рис. 46.

вставляется в пробку таким образом, чтобы шарик его находился как раз ниже поверхности. Температуру медленно поднимают до 104° и держат на этой точке, не допуская, чтобы она поднималась выше, до тех пор, пока еще отгоняется летучая жидкость: это продолжается около четырех с половиною часов. Перегон весит около 110 грамм. Продукту дают остыть, отфильтровывают от выделившегося хлористого аммония и упаривают при 100° при-

близительно до половинного объема.

¹⁾ Газ этот можно пропустить в воду, при этом получается раствор метиламина в воде, реагирующий сильно щелочно. Крепкий водный раствор метиламина вытесняет из солей аммония аммиак.

отфильтровании выделившегося при этом хлористого аммония¹⁾, жидкость снова сгущается выпариванием до тех пор, пока на поверхности горячего раствора не появляется кристаллическая корка.

По охлаждении выделяется хлористоводородная соль метиламина (96 гр.), дальнейшим сгущением маточного раствора получается вторая порция (18 гр.). Фильтрат снова сгущают настолько, насколько это возможно при 100° и оставляют на 24 часа в вакуум-эксикаторе над едким натром. После этого полутвердый остаток настаивается с хлороформом для извлечения хлористоводородной соли диметиламина, при чем остается еще некоторое количество хлористоводородной соли метиламина (20 гр.).

Общий выход соли = 128 гр.

Из хлороформенного раствора, по удалении отгонкой большей части растворителя, выделяется хлористоводородная, соль диметиламина (27,5 гр.). Молообразный остаток (76 гр.) состоит, главным образом, из хлористоводородной соли тетра-метилметилден-диамина.

Свойства: Метиламин представляет газ, сильно пахнущий аммиаком; он горит желтым пламенем. Т. к. его — 5,5° до — 6°; уд. в. 0,699 (при — 10,8°). Хлоргидрат образует красивые листочки, растворимые в абсолютном спирте (в отличие от хлористого аммония), нерастворимые в хлороформе (в отличие от хлористоводородной соли диметил- и триметиламина).

Реакции: 1. Небольшое количество хлористоводородной соли метиламина нагревают с хлороформом и избытком спиртового едкого кали, при этом получается отвратительный запах изонитрила.



2. При прибавлении к раствору метиламина в воде раствора хлорного железа получается осадок гидрата окиси железа по уравнению:



Испытание: 1. На содержание ди- и триметиламина: раствор основания в избытке соляной кислоты взбалтывают с водным раствором иода в подкислом кали; при этом не должно получаться осадка периодида.

1 гр. хлористоводородной соли метиламина кипятят с 10 куб. см. хлороформа, фильтруют; при этом фильтрат после испарения хлороформа не должен оставить весомого остатка.

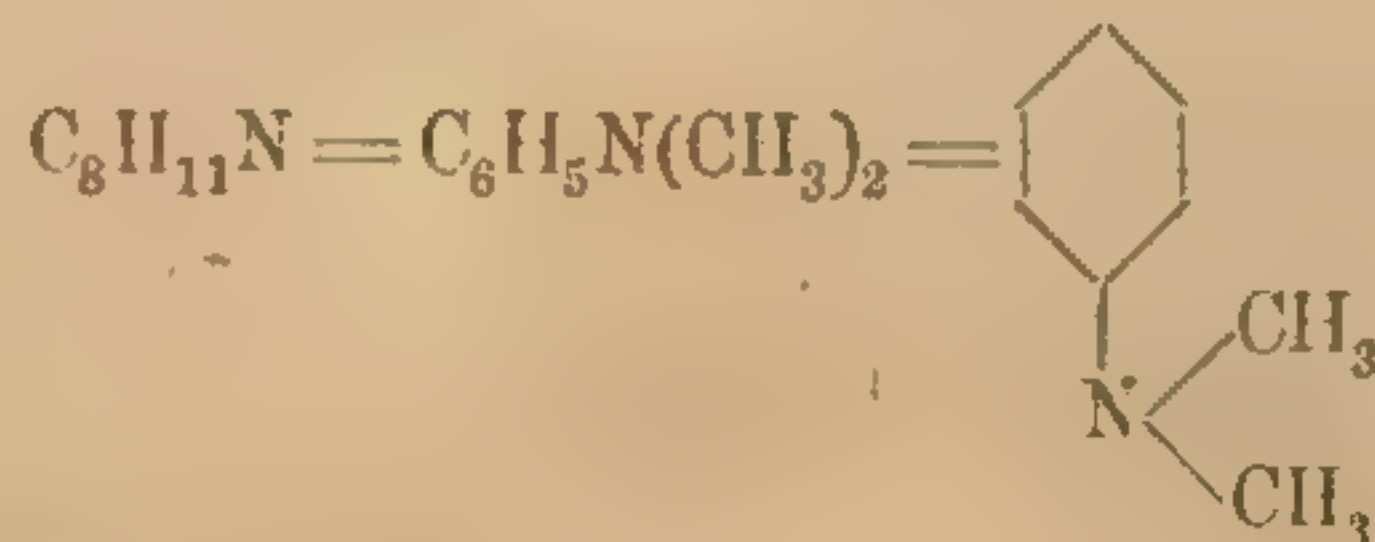
2. На содержание хлористого аммония: при растворении 1 гр. хлористоводородной соли метиламина в 5 куб. см. абсолютного спирта не должно оставаться никакого остатка.

¹⁾ Хлористый аммоний весьма мало растворим в крепких растворах хлористоводородной соли метиламина, и поэтому разделение их может быть очень совершенным.

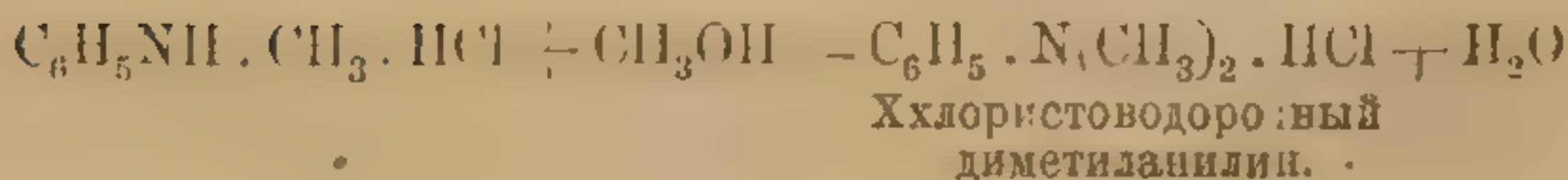
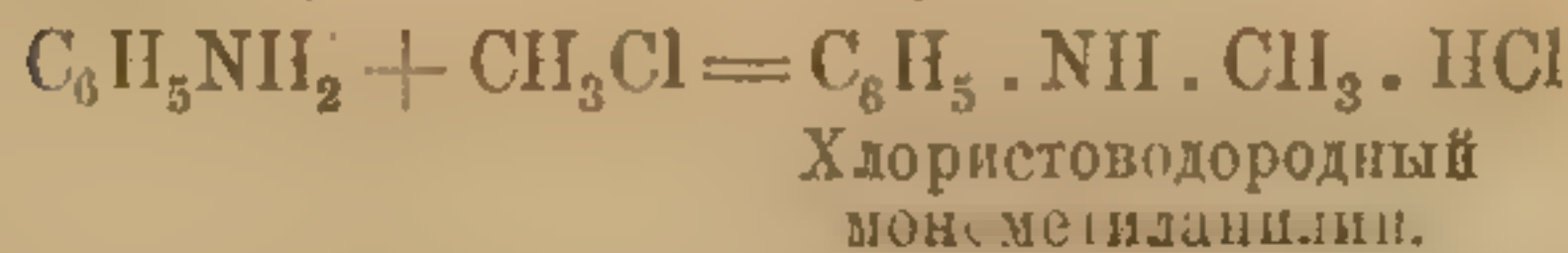
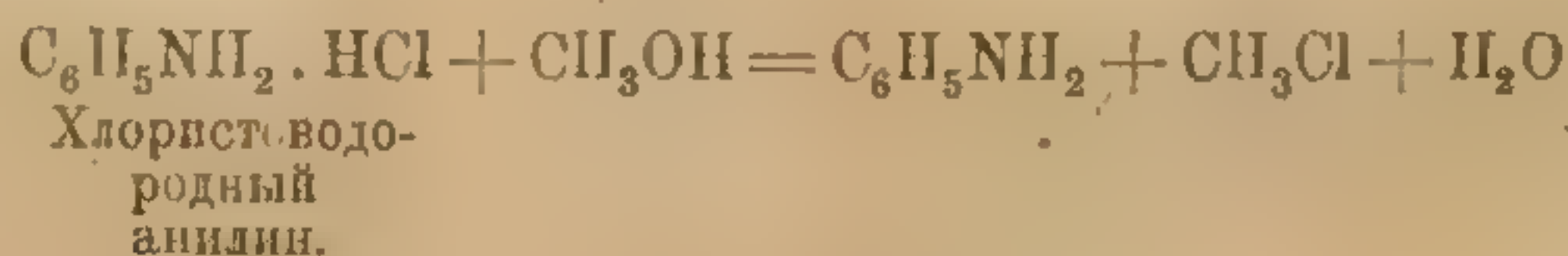
Очищение метиламина от аммиака. Если метиламин содержит аммиак, то его можно удалить следующим образом: водный раствор слегка подогревают со свежеосажденным и промытым декантацией фосфорнокислым магнием и отгоняют метиламин от образовавшегося фосфорнокислого аммония и магнезии.

Литература: A. W. Hoffmann: Ber. 15, 765; Ber. 17, 1406 и 1920; Quantin Bull. (3) 9 (1893) 64; Schmidt: Lieb. Ann. 267 (1892), 257.—Plücher: Ber. 21, 2117 (1888); Brochet, Cambier: C. r. 120. 449, 557 (1895); Bull. 13, 392, 533, 1895; Trillat: Bull. (3), 15, 321 (1896); Knorr, Pschorr, B. 38, 3179 (1905); Knudsen, Ber. 47, 2694 (1914); E. A. Werner: Journ. chem. Soc. 111, 844 (1917 г.); Eschweiler; D. R. P. 80—520 (1893); Friedländer IV, 30, Ber. 38, 880 (1905); Koeppen: Ber. 38, 882 (1905). О получении метиламина из хлорпикрипа см. Geisse: Lieb. Ann. 109, 2-2, также: Erdmann, Anleitung zur Darstellung Organischer Chemischer Präparate 1894 г., стр. 405.—О получении метиламина электролитическим путем см. немецкий патент (DRP) 148054 и французский патент 334726.—О превращении кислоты в амин по методу Курциуса через сложный эфир → гидразид → азид → уретан см. Journ. prakt. Chem. 50, 275, 295; 52, 210, 227, 243.

19. Диметиланилин:



Химический процесс:



Получение:

80 гр. хлористоводородного анилина,
60 гр. анилина,
90 гр. метилового спирта.

Нужный для реакции хлористоводородный анилин получают следующим образом: 2 весовые части анилина приливают

при помешивании к 3 весовым частям крепкой соляной кислоты; по охлаждении отсасывают полученную хлористоводородную соль и высушивают на водяной бане. Соль эта представляет белые иглы с т. пл. 198° , легко растворяющиеся в воде и спирте.

80 гр. хлористоводородного анилина, 60 гр. анилина и 90 гр. метилового спирта нагревают в запаянных стеклянных трубках ¹⁾ 16 часов при 130° и затем 9 часов при 240° . По окончании реакции к содержимому трубки прибавляют щелочи и выделившееся осевание отгоняют водяным паром. Отгон экстрагируют эфиром; эфирную вытяжку высушивают прокаленным поташом; эфир отгоняют на водяной бане, а остаток подвергают дробной перегонке с дефлегматором, собирая при этом часть, кипящую при 192° — 193° .

Нагревание под давлением. Если нужно, чтобы вещества реагировали друг с другом при температуре, выше их точки кипения, то их нагревают в закрытых герметически аппаратах, при чем выбор аппарата находится в зависимости от температуры нагревания, от химических и физических свойств действующих и получающихся при реакции веществ и, наконец, от взятых количеств. Если нагревание ведется при невысокой температуре, и в реакцию взяты такие вещества, при взаимодействии которых не происходит выделения газов, — тогда пользуются толстостенными склянками, обернутыми полотном и нагреваемыми на водяной бане. Для нагревания же веществ при высоких температурах применяют, при больших количествах взятых в реакцию веществ, герметически запирающиеся металлические сосуды, изготовляемые из железа или меди ²⁾, сосуды эти известны под названием автоклавов ³⁾ Но при работах с небольшими количествами для этих целей, большею частью, пользуются запаянными стеклянными трубками ⁴⁾ (рис. 47).

Рис. 47.

При наполнении их веществом, запаивании, нагревании и вскрытии надо соблюдать следующие условия:

1) Трубки (трубки для запаивания длиною около 50 см., внешний диаметр 18—20 мм., толщина стенок приблизительно

¹⁾ Для указанного количества достаточно 6 трубок.

²⁾ Поэтому в них нельзя нагревать веществ, действующих на эти металлы.

³⁾ Рис. 67 изображает автоклав Pfungst'a; в нем можно нагревать вещества в атмосфере из любого газа, как под уменьшенным, так и при увеличенном давлении до 200 атмосфер. Подробнее см. D. R. P. 53228 и 56816; Cbl (1890) II, 482; см. также об этом, как и о других автоклавах, Weyl: „Die Methoden der organischen Chemie“, т. I ч. общая, 1909 г., стр. 170 и 163.

⁴⁾ Если температура нагревания не высока и при нагревании не выделяется никаких газов, то применяют легкоплавкие трубки, в противном случае необходимо употреблять трубки тугоплавкие.

2 мм.) предварительно высушенные, наполняют нужным веществом таким образом, чтобы оно не попало на края трубки (для этого пользуются длинной воронкой), и в таком количестве, чтобы вещество наполняло трубку не более, как наполовину¹⁾.

2) После наполнения трубку запаивают, оттягивая конец ее в толстостенный капилляр²⁾; по охлаждении трубку вкладывают в печь³⁾ для нагревания трубок так, чтобы из железной муфты выдавался только капилляр.

3) В особое отверстие печи вставляют термометр (шарик термометра не должен доходить до дна печи) и приступают к нагреванию, которое ведут таким образом, чтобы температура поднималась постепенно до требуемой высоты, на которой ее затем поддерживают все время, нужное для завершения реакции.

4) По окончании нагревания трубки охлаждают и только после полного охлаждения их вскрывают. Операция эта принадлежит к опаснейшим и поэтому ее надо производить с крайней осторожностью. Для этого капиллярную часть трубки слегка выдвигают из железной муфты; находящуюся в капилляре жидкость отгоняют осторожным нагреванием обратно в трубку, затем кончик капилляра (не вынимая еще трубки из железной муфты) вставляют в пламя горелки Тейлю; при этом стекло размягчается, и газы, прорвав отверстие, выходят с сильным шумом. Когда выделение газов кончилось и в трубке нет больше давления⁴⁾, тогда вынимают ее из железной муфты; острым напильком надрезывают глубокую черту на конической части ее и касаются этой черты расплавленным концом стеклянной палочки, при этом [по нарезу получается трещина, и конец трубки отскакивает⁵⁾].

Свойства: Диметиланилин представляет бесцветную жидкость, затвердевающую при $0,5^{\circ}$ и кипящую при 192° ; уд. в. 0,96 при 15° . С кислотами он дает соли, большей частью не кристаллизующиеся.

Испытание: Чистота диметиланилина узнается по его т. к. и уд. весу. Он не должен разогреться (в отличие от монометилани-

¹⁾ В зависимости от развиваемого при нагревании давления наполняют трубку большим или меньшим количеством вещества.

²⁾ О запаивании тугоплавких трубок см. книги: Дьяконов и Лермонтов: „Обработка стекла на паяльном столе“; S. Ebert: *Anleitung zum Glasblasen*, III Aufl., стр. 43; Weyl: „Die Methoden“ и т. д., стр. 47.

³⁾ Если трубку надо нагреть только до 100° , то пользуются служащими специально для этих целей высокими водяными банями.

⁴⁾ Для того, чтобы узнать это, возле капилляра ставят горелку с небольшим пламенем; если пламя будет отклоняться в сторону, значит в трубке есть еще давление.

⁵⁾ Подробнее о нагревании под давлением см. Lassar-Cohn: *Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien*, 1901 г., Hamburg, стр. 72, и Weyl: *Die Methoden der Organischen Chemie*, I т., часть общая, 1909 г., стр. 167 и 47, 48.

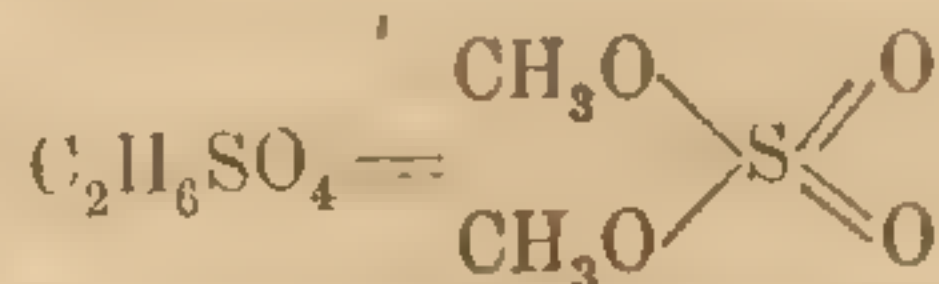
лина) при прибавлении к нему уксусного ангидрида, напротив—при этом должно наблюдаться охлаждение.

Количественное определение содержания монометиланилина в диметиланилине:

30 гр. диметиланилина растворяют в 80 гр. крепкой соляной кислоты и 500 куб. см. воды. К хорошо охлажденному раствору приливают водный раствор 38 гр. азогистокислого натрия. При этом диметиланилин переходит в хлористоводородный п-нитрозодиметиланилин, находящийся в виде примеси, анилин—в хлористый диазобензол, а монометиланилин—в метилфенилнитрозамин: $C_6H_5N(NO)CH_3$. Смесь вливают в делительную воронку и несколько раз взбалтывают ее с эфиром; тогда в эфирный раствор переходит только метилфенилнитрозамин. Эфир испаряют, а оставшееся масло сушат над серной кислотой и взвешивают. Количество найденного нитрозамина, помноженное на 0,786, дает количество монометиланилина.

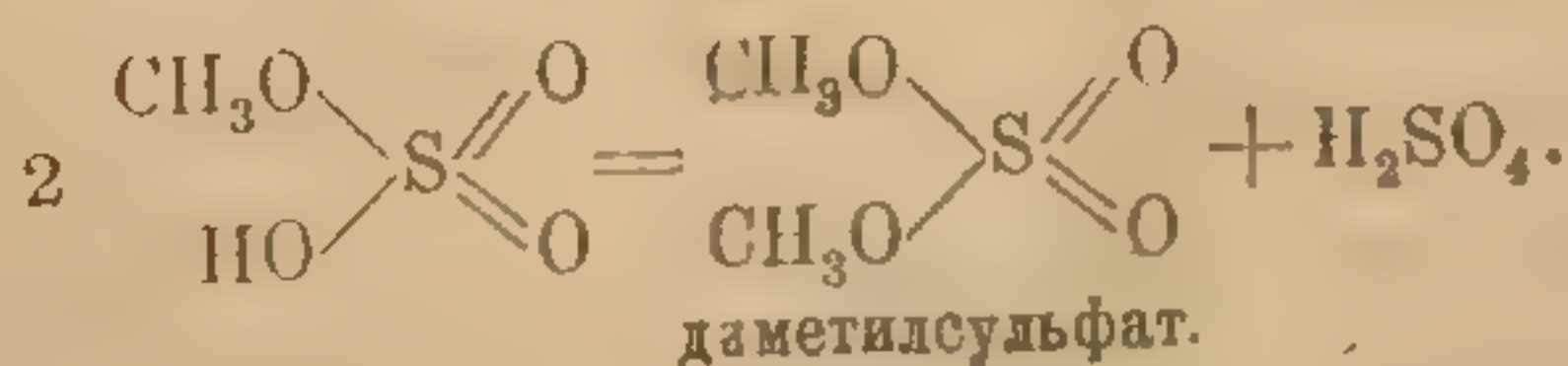
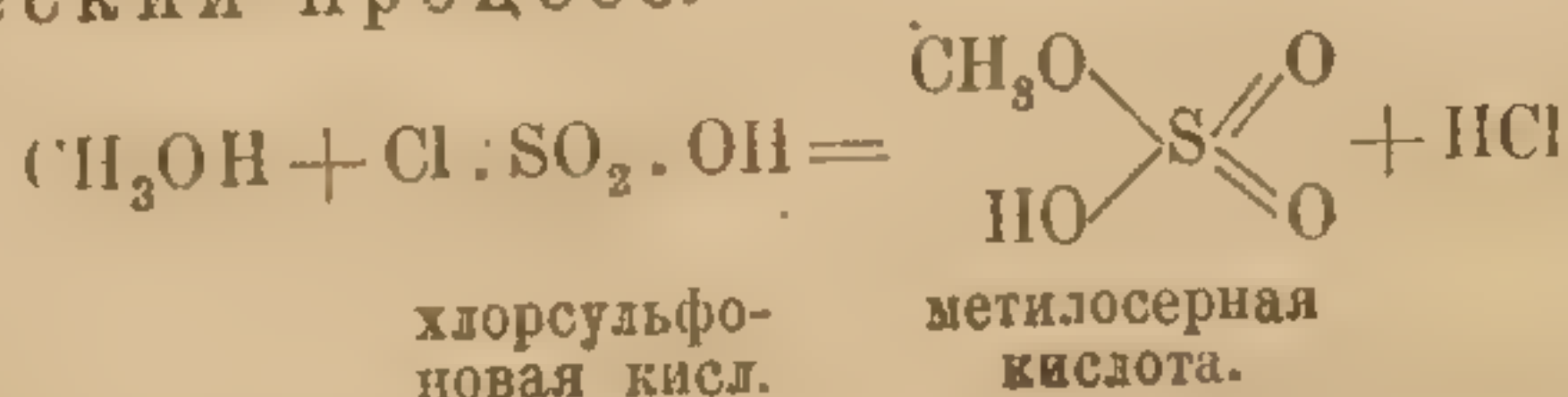
Литература: G. Schultz: Die Chemie des Steinkohlentheers, 1900 г., стр. 107; А. М. Настюков и В. М. Шалфеев: Примеры технических препаратов, 1911 г., стр. 83.— О получении диметиланилина в фабричном масштабе см. J. Walter: Chem. Ztg. 1910 г., стр. 641, 667, 681, 690, 701.

20. Диметилсульфат:



метилсульфат, средний (нейтральный) метиловый эфир серной кислоты.

Химический процесс:



Получение:

100 гр. хлорсульфоновой кислоты,
27 гр. безводного метилового спирта.

Вюрцевскую колбу, емкостью в 200 куб. см., содержащую 100 гр. хлорсульфоновой кислоты, закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями, через которые проходят термометр и капельная воронка. Трубка капельной воронки должна быть очень узкой (3—4 мм.). Конец ее надо вытянуть в капилляр, изогнутый на 5—10 мм. вверх

(рис. 48). В воронку наливают 27 гр. безводного метилового спирта, наполнив им также трубку воронки, и вставляют ее в колбу таким образом, чтобы конец трубки был покрыт слоем хлорсульфоновой кислоты. Отводную трубку вюрцевской колбы соединяют с промывалкой, наполненной небольшим количеством серной кислоты и соединенной посредством пипетки или трубки¹⁾ с тубулированной склянкой. В последнюю налита вода для поглощения выделяющегося хлористого водорода. Колбу охлаждают охлаждающей смесью²⁾ и при температуре -10° до -15° к содержимому ее прибавляют метилового спирта

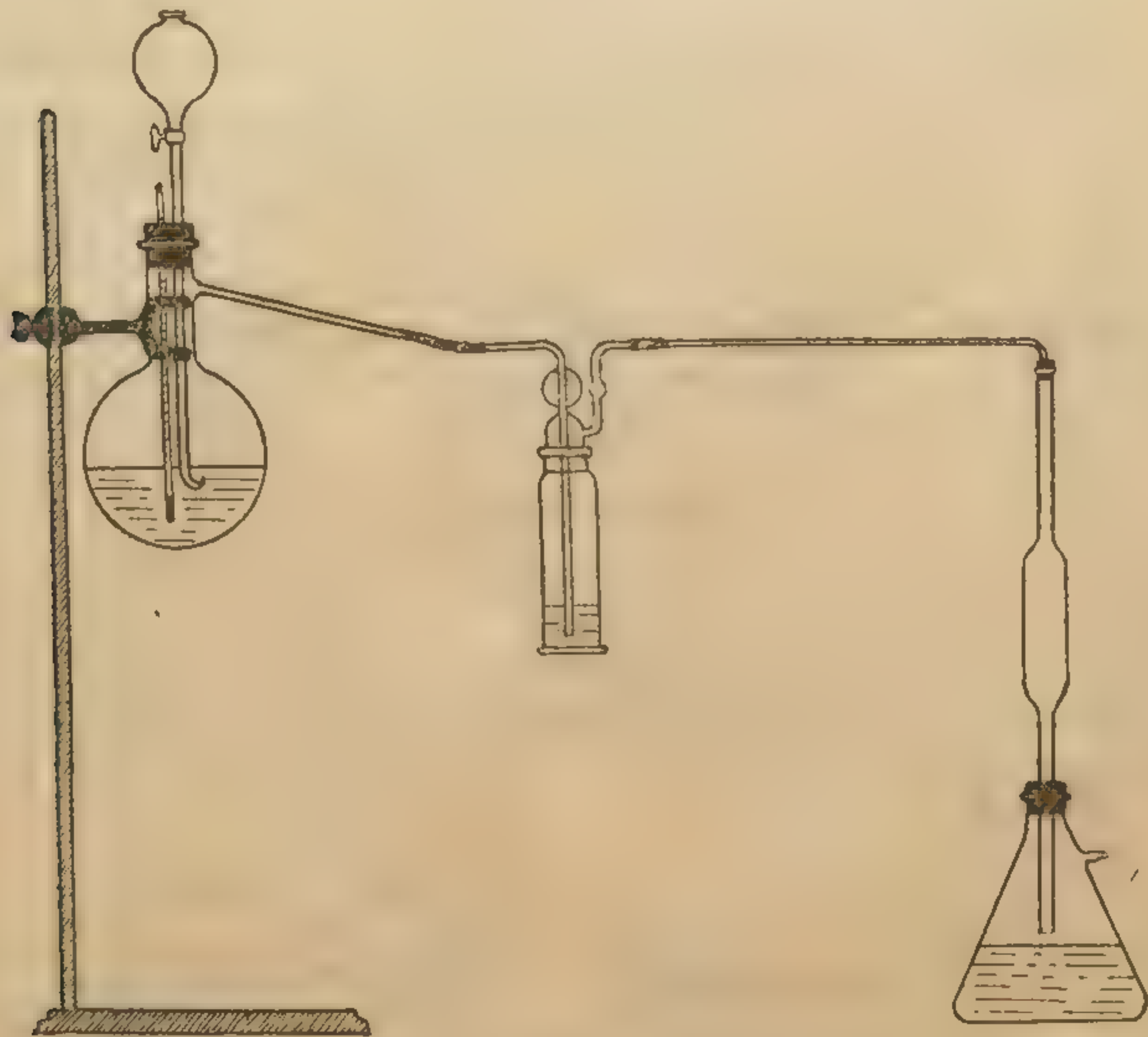


Рис. 48.

с такой скоростью, чтобы выделение хлористого водорода не было слишком сильным. При этом смесь часто взбалтывают и следят, чтобы температура не поднималась выше -5° . После прибавления всего количества спирта (обыкновенно для этого достаточно $1\frac{1}{2}$ часа), полученную почти бесцветную метилосерную кислоту оставляют стоять несколько часов и затем ее перегоняют в вакууме, нагревая колбу на масляной бане, температура которой должна быть $140-145^{\circ}$. При

¹⁾ Конец пипетки или трубки не должен быть погружен в воду; он должен находиться на 2 мм. выше уровня воды.

²⁾ См. стр. 49, примеч. 1.

этом метилсерная кислота разлагается, и около 130° (при 15—20 мм. давления) в течение нескольких часов перегоняется образовавшийся диметилсульфат.

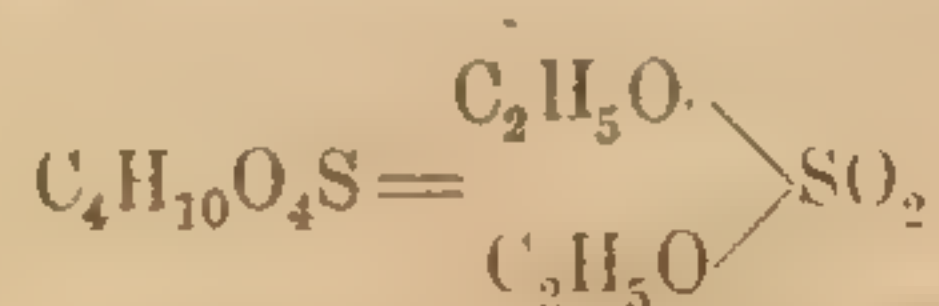
Выход 42—45 гр., т.-е. 80—83% теоретического количества.

Полученный сырой продукт достаточно чист, чтобы его применить для алкилирования (метилирования) фенолов. Если же его хотят употребить для метилирования оснований, то его промывают ледяной водой, сушат прокаленной сернонатриевой солью и еще раз перегоняют в вакууме.

Свойства: Диметилсульфат представляет бесцветное масло; т. к. 188,6° (испр.) и уд. в. 1,33344 (при 15°).

Диметилсульфат—очень ядовитое вещество¹⁾. Надо очень остерегаться его паров²⁾. Если он попадает на кожу, которой он легко впитывается, то рекомендуется это место протереть разбавленным аммиаком, быстро разлагающим диметилсульфат.

21. Диэтилсульфат:



этилсульфат, диэтиловый эфир серной кисл.

Получение:

К 100 гр. хлорсульфоновой кислоты прибавляют 39 гр. этилового спирта; реакцию ведут при тех же условиях и в том же аппарате, как описано выше при получении диметилсульфата. Полученный продукт подвергают перегонке в вакууме.

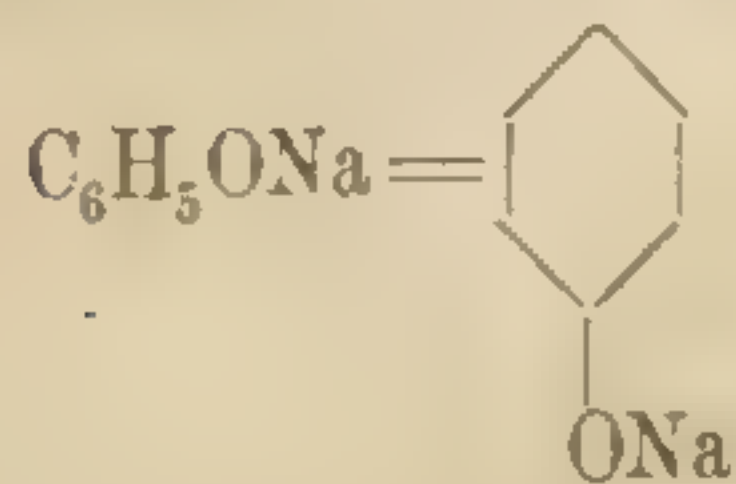
Свойства: Диэтилсульфат представляет бесцветную маслянистую жидкость т. к. 208° при обыкновенном давлении (с разложением) и 113,5° при 31 мм. давления. Он мало растворим в воде и очень медленно разлагается холодной водой.

Литература: Ullmann: Lieb. Ann. 327 (1903), 105;—О получении диметилсульфата из серного ангидрида и метилового спирта см. D. R. P. 133542.—О получении диметилсульфата из хлорсульфоновой кисл. (или серного ангидрида) и метилового спирта в присутствии четыреххлористого углерода (для избежания опасности взрыва) см. D. R. P. 193830.

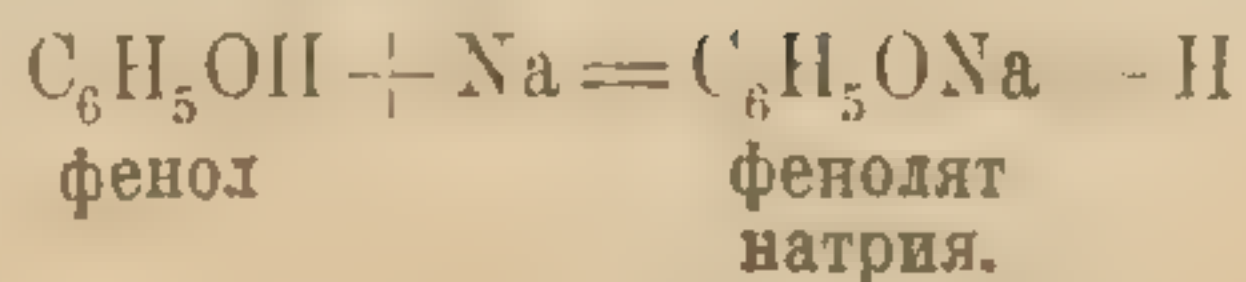
¹⁾ Поэтому все работы с ним производят под тягой.

²⁾ В качестве противоядия принимают внутрь кислый углекислый натрий.

22. Фенолят натрия:



Химический процесс:



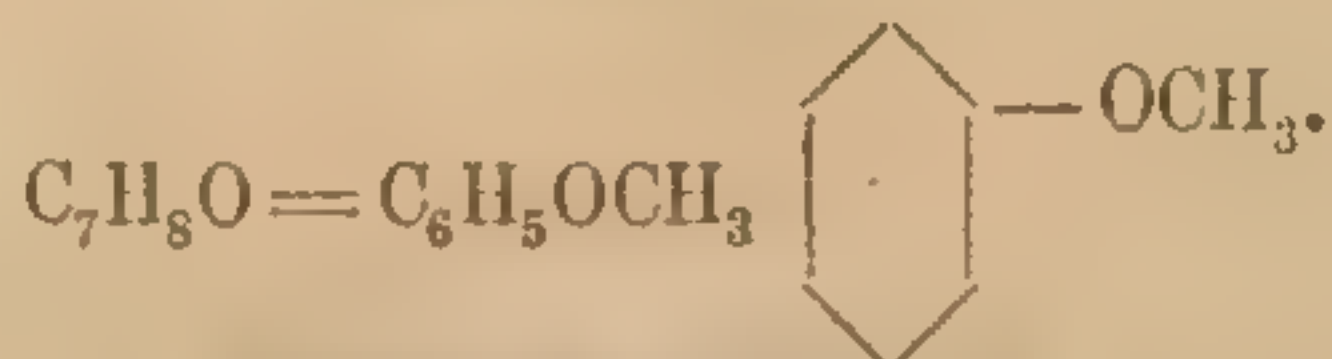
Получение:

Чистый фенолят натрия получается при растворении эквивалентных количеств натрия и фенола в абсолютном алкоголе и после отгонки алкоголя (при 130°) в токе сухого водорода.

Свойства: Фенолят натрия представляет белую, твердую кристаллическую массу, расплывающуюся на влажном воздухе. Угольная кислота его разлагает.

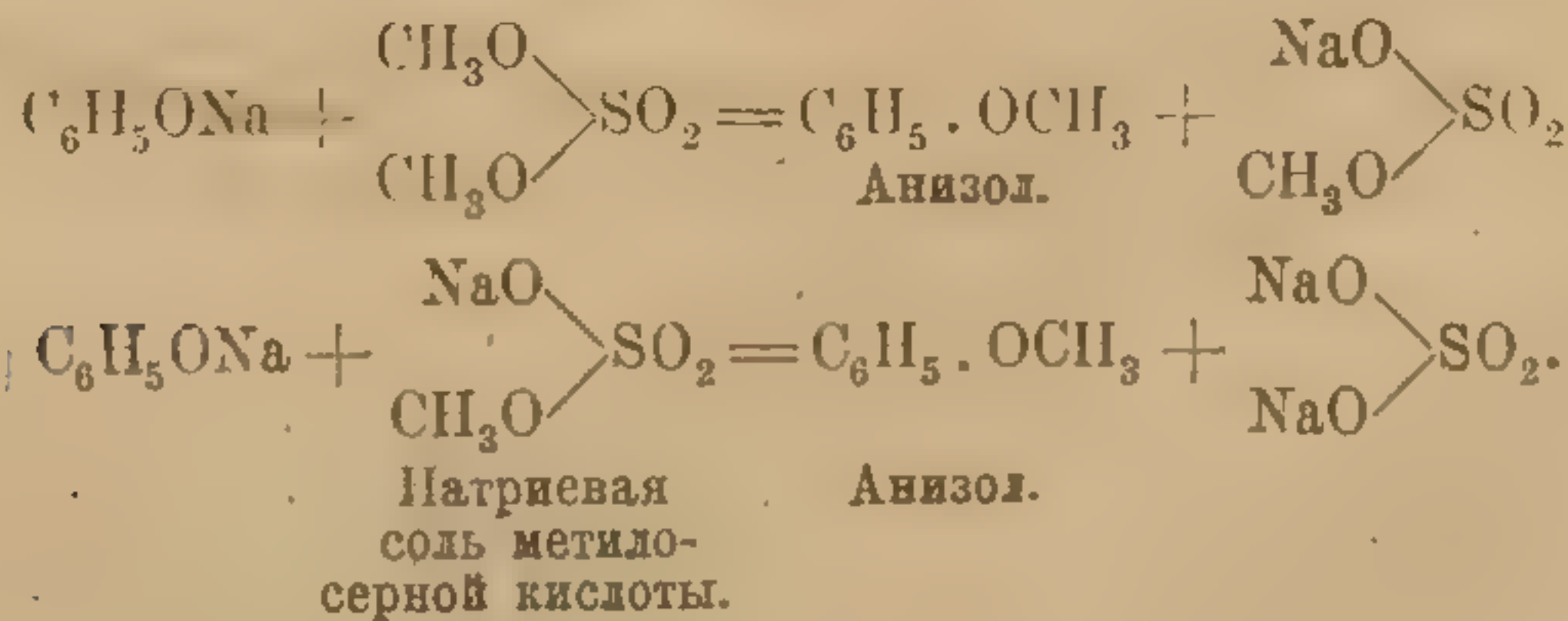
Литература: De Forcrand: Ann. chim. phys. (6) 30 (1893) 59; L. Vanino Handbuch der präparativen Chemie, II т., 1914 г., Stuttgart, стр. 388.

23. Анизол:



Метилвый эфир фенола.
фенилметилвый эфир.

Химический процесс:



I. Получение по Ульману:

2 × 18,8 гр. фенола,
10 + 9 гр. едкого натра,
61 гр. воды,
24 куб. см. диметилсульфата.

К раствору 18,8 гр. фенола в 71 гр. 14%, водного раствора едкого натра (10 гр. NaOH в 61 куб. см. воды) приливают 24 куб. см диметилсульфата; смесь сильно взбалтывают. При этом вначале образуется эмульсия и все масса сильно разогревается; ее охлаждают водой настолько, чтобы температура смеси не превышала 50°—60°¹⁾. Когда температура сама собой начнет падать, смесь нагревают до кипения в течение нескольких минут с обратным холодильником; затем, если нужно, прибавляют небольшое количество едкого натра до сильно щелочной реакции. После охлаждения смесь вливают в делительную воронку, спускают водный раствор метилсернистого натрия и сливают оставшийся слой анизол через верхнее отверстие делительной воронки; получается около 21 гр. сырого продукта.

К водному раствору метилсернистого натрия прибавляют 9 гр. едкого натра и 18,8 гр. фенола; полученную смесь нагревают до кипения в круглодонной колбе с обратным холодильником в течение 6—7 часов. Для предотвращения толчков колбу и холодильник ставят наклонно. По окончании нагревания к смеси прибавляют едкого натра до щелочной реакции и отделяют образовавшийся анизол (в количестве около 18 гр.), как указано выше. Оба полученных продукта соединяют вместе, сушат хлористым кальцием и очищают перегонкой. Выход 38 гр.

II. Получение по Гребе:

21,1 гр. фенола,
4,5 + 4,65 гр. едкого натра,
2 × (30—32) гр. воды,
12,6 гр. диметилсульфата.

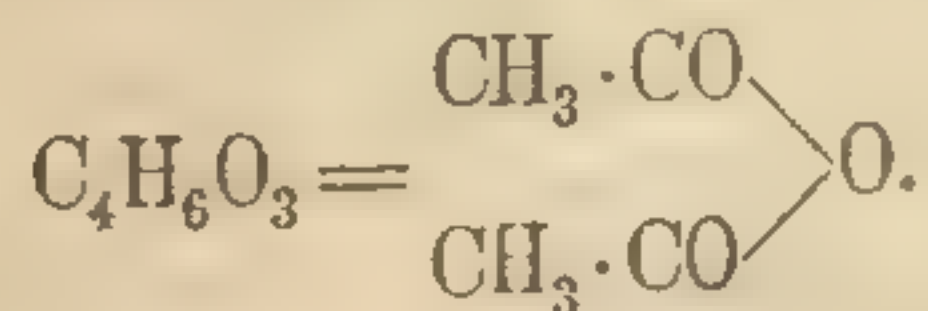
К раствору 21,1 гр. фенола в растворе 4,5 гр. едкого натра в 30—32 гр. воды приливают 12,6 гр. диметилсульфата; смесь сильно взбалтывают в течение 10—15 минут. Туда же прибавляют еще (при взбалтывании) 4,65 гр. едкого натра в 30—32 гр. воды; полученную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 7 часов. Выделившееся масло отделяют в делительной воронке, сушат и перегоняют по вышеуказанному.

Свойства: Анизол представляет бесцветную жидкость, которая в чистом виде приятно пахнет. Т. к. ее 155,5° (испр.) при 760 мм. и 42,5° при 10 мм. давл.; уд. в. 1,01 (при 0°).

Литература: Ullmann: Lieb. Ann. 327, 114; Gräbe: Lieb. Ann. 340, 209; C. von Rechenberg: Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Ole, 1910 г., стр. 500.

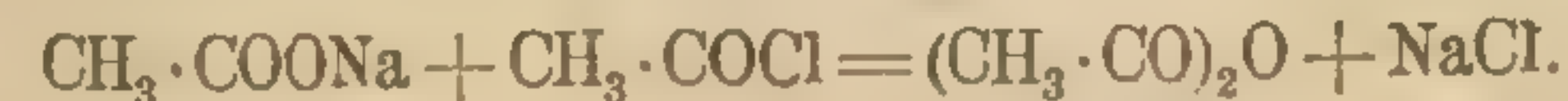
¹⁾ Реакцию производят в колбочке, закрытой пробкой; при взбалтывании смеси пробку время от времени осторожно открывают (под тягой).

24. Уксусный ангидрид ¹⁾:



Этановокислы́й ангидрид ²⁾,
acidum aceticum anhydricum.

I. Химический процесс:



Уксуснокислый Хлористый Уксусный
натрий. ацетил. ангидрид.

Получение:

60 гр. безводного уксуснокислого натрия,
50 гр. хлористого ацетила.

В круглодонную колбу, емкостью в 200 куб. см., вносят 60 гр. измельченного, безводного ³⁾ уксуснокислого натрия; колбу соединяют посредством колпчатого форштосса с обратным холодильником и с капельной воронкой ⁴⁾. Через последнюю небольшими порциями (при непрерывном взбалтывании содержимого колбы) приливают 50 гр. хлористого ацетила. Когда все это количество прибавлено, колбу нагревают на водяной бане до тех пор, пока в трубке холодильника не перестанет появляться сгущенная жидкость. Тогда колбу соединяют с дефлегматором Глинского (рис. 33) или Лебель-Геннингера (рис. 30) с термометром; соединяют с холодильником и нагревают на масляной бане, собирая погон, кипящий 130° — 142°. Приемником служит тубулированная склянка — сосалка (или вюрцевская колба), а тубус ее (или отводную трубку) соединяют с хлоркальцевой трубкой. К полученному дистиллату прибавляют небольшое (2—3 гр.) количество безводного уксуснокислого натрия ⁵⁾ и опять подвергают

¹⁾ Уксусный ангидрид готовит Ольгинский завод Анилтреста.

²⁾ По женевской номенклатуре.

³⁾ Кристаллический уксуснокислый натрий— $\text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$ —обезвоживают нагревая его в плоской железной (эмалированной) и никелевой чашке. Соль сначала плавится в своей кристаллизационной воде, частью удаляющейся уже около 100°, затем она опять затвердевает; для удаления и следних следов воды нагревание продолжают до тех пор, пока твердая масса опять не расплавится (около 319°). Надо избегать перегревания, так как вещество может обуглиться. Всю эту операцию производят под тягой и ведут ее осторожно так, чтобы из расплавленной массы не брызнуло в лицо.

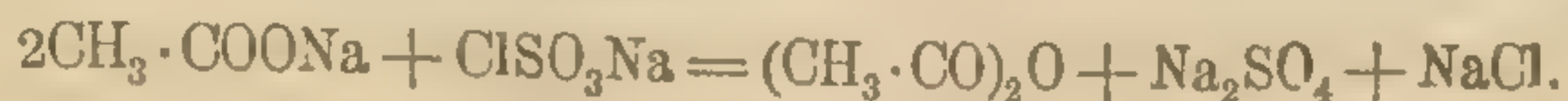
По охлаждении безводную соль вынимают ножом из чашки измельчают и сохраняют в плотно закупоренных сосудах, так как она очень гигроскопична.

⁴⁾ Холодильник и капельную воронку закрывают хлоркальцевыми трубками.

⁵⁾ Для удаления следов хлористого ацетила.

его дробной перегонке с дефлегматором. При этом собирают фракцию, кипящую в пределах одного или двух градусов. Если жидкость кипит в широких пределах, то дистиллат еще раз очищают, прибавив к нему небольшое количество безводного уксуснокислого натра и подвергая его вторичной дробной перегонке.

II. Химический процесс при получении по немецкому патенту (DRP) 146690:



Получение:

Нагревают смесь из 150 ч. натриевой соли хлорсульфоновой кислоты¹⁾ и 170 ч. безводного уксуснокислого натрия. Реакция начинается при 70° и идет с выделением тепла; при этом часть образовавшегося ангидрида отгоняется; в конце смесь приходится подогреть до температуры 200°—250°.

III. Химический процесс при получении по немецкому патенту (DRP). 222236²⁾:



Получение³⁾:

202—215 гр. обезвоженного уксуснокислого натрия,
10 гр. сухой серы в порошке,
25 гр. уксусного ангидрида.

Быстро и тщательно смешивают 205—215 гр. мелко растертого обезвоженного уксуснокислого натрия и 10 гр. сухой серы в порошке; смесь быстро пересыпают в круглодонную широкогорлую колбу, емкостью в 1—1½ литра и смачивают 25 гр. уксусного ангидрида. Через горло колбы, закрытое каучуковой пробкой, проходят: широкая трубка для пропускания в массу хлора и —образная трубка, через которую пропускается мешалка (стеклянная палочка с загнутой в сторону лопаточкой на конце); уплотнение между мешалкой и трубкой достигается с помощью смазанного вазелином кусочка каучуковой трубки. Боковой отросток —образной трубки запирается гуськом, в шарик которого налито несколько капель крепкой серной кислоты. Колба помещается в баню с холодной водой. При пропускании хлора,

¹⁾ По учение см. Бендер: Приготовление и испытание неорг. препаратов, русский перевод, Мо ква, 1904 г., стр. 255.

²⁾ Французский патент 407046.

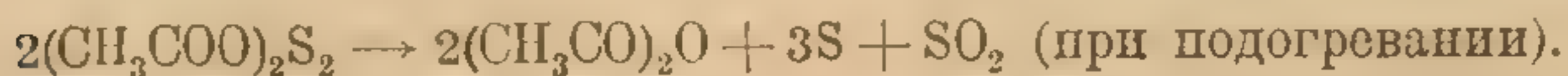
³⁾ Реценты к способам III и IV разработаны в лаборатории Высш. Технич. Училища П. Г. Сергеевым под руководством проф. А. Е. Чичибабина.

масса начинает разогреваться и делается все более и более жидкой. В начале ток хлора пускают очень осторожно, часто вращая от руки мешалку или встряхивая весь аппарат. Как только станет возможно легкое вращение мешалки, ее пускают в ход посредством турбинки или мотора и регулируют ток хлора, часто сменяя холодную воду в бане так, чтобы хлор почти весь поглощался (следят по гуську).

Когда масса перестанет разогреваться и хлор будет идти не поглощаясь через боковой отрезок — бразной трубки, реакцию заканчивают. Вынимают мешалку и вставляют в горло колбы заранее приготовленную другую каучуковую пробку с трубкой, соединяющей колбу с холодильником. Колбу помещают в масляную баню и продукт реакции отгоняют в вакууме при температуре бани 150—180°. Отгон еще раз перегоняют, при обыкновенном давлении, собирая фракцию, кипящую 132—142°.

Выход (не считая взятого в работу готового уксусного ангидрида) до 90% теоретического количества.

IV. Химический процесс при получении по немецкому патенту (DRP) 132605:



Получение:

4 × 100 гр. свежесплавленного уксуснокислого натрия

4 × 65 гр. хлористой серы.

Отвешивают 100 гр. свежесплавленного и мелко растертого уксуснокислого натрия и 65 гр. хлористой серы. Небольшое количество уксуснокислого натрия всыпают в тонкостенный стакан, охлаждаемый в бане с холодной водой. Туда же осторожно приливают немного хлористой серы и все быстро размешивают деревянной лопаточкой, не давая разогреваться. Затем снова присыпают уксусонатриевую соль, размешивают подливают хлористую серу и т. д.

Когда вся указанная порция будет смешана, перемещают при помощи лопаточки полужидкую массу в литровую круглодонную колбу. Эти операции повторяют еще три раза, так что в работу будет взято всего 400 гр. уксуснокислого натрия и 260 гр. хлористой серы.

Затем соединяют колбу с обратным холодильником и осторожно подогревают на водяной бане до 85—90°. Как только начнется реакция, нагревание прекращают, а если реакция начинает принимать бурный характер, колбу охлаждают холодной водой.

Через 20—30 минут выделение сернистого газа прекращается, тогда подогревают еще минут 10 на кипящей водяной бане. Затем

колбу соединяют с прямым холодильником и отгоняют продукт реакции на масляной бане с вакуумом.

Отгон фракционируют при обыкновенном давлении, собирая фракцию 132—142°.

Для очистки перегоняют еще раз с 2—3% марганцово-кислого калия или двуххромовокалиевой соли для разрушения сернистых соединений¹⁾.

Выход до 90% теоретического количества, считая на хлористую серу, т. к. уксуснокислого натрия берется значительный избыток.

Свойства: Уксусный ангидрид представляет бесцветную жидкость острого запаха, разъедающую кожу; т. к. 138°; уд. в. 1,08 при 15°.

Реакции: Уксусный ангидрид при нагревании с водой быстро переходит в уксусную кислоту, на холоду реакция эта идет очень медленно. Со спиртом, аммиаком, анилином он дает те же реакции, что и хлористый ацетил²⁾, только они протекают медленнее.

Количественное определение содержания уксусной кислоты в уксусном ангидриде.

К отвешенному количеству уксусного ангидрида прибавляют теплой воды и оставляют на некоторое время в герметически закрытом сосуде. Тогда весь уксусный ангидрид переходит в уксусную кислоту, количество которой определяют титрованием. Вычисление и анализ производят так, как это делают при определении дымящей серной кислоты³⁾.

Испытание: I. На примесь хлористого ацетила: в пробирке к нескольким каплям уксусного ангидрида прибавляют небольшое количество воды и азотной кислоты⁴⁾. Смесь кипятят и прибавляют несколько капель раствора азотнокислого серебра; при этом не должен выделяться белый осадок хлористого серебра.

II. На примеси большого количества уксусной кислоты: в пробирке к небольшому количеству уксусного ангидрида прибавляют холодной воды и взбалтывают, при этом в течение нескольких секунд не должно произойти растворения. Чистота парата узнается также по т. к. и уд. весу.

Литература: Gerhardt: Lieb Ann. (1852), 82, 131; (1853), 87, 149; D. R. P. 146090; Cbl. 1904, I, 65. — О получении уксусного ангидрида из хлористого ацетила и уксусной кислоты см. ст. Канонникова и Зайцева

¹⁾ Проба на сернистые соединения: 1 куб. см. перегоня после обработки чистым аммиаком не должен давать темноокрашенного осадка от прибавления уксусносвинцовой соли.

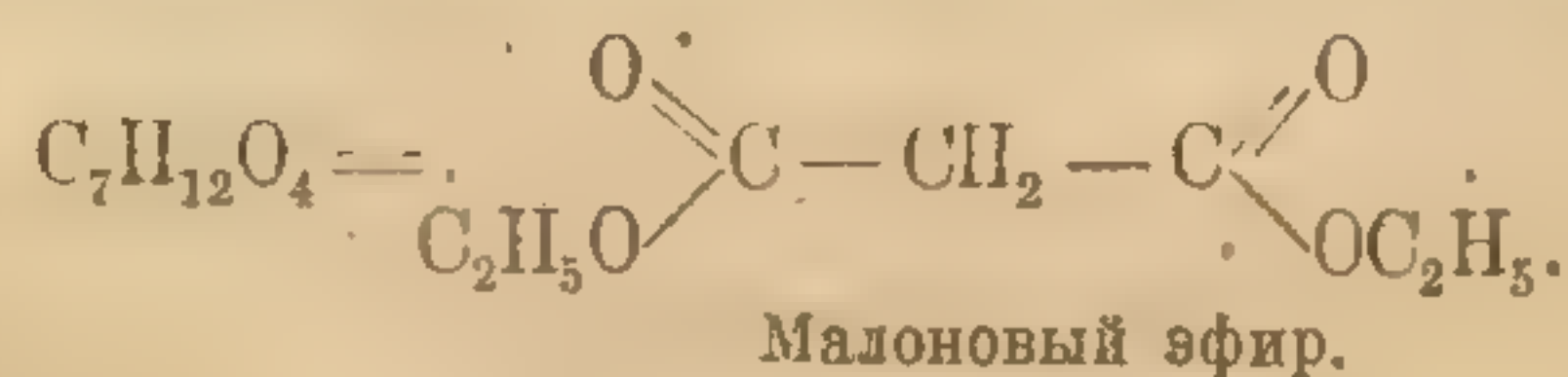
²⁾ См. стр. 54.

³⁾ См. Тредвелл: Аналитическая химия. Т. 2-й. Одесса. 1918 г.

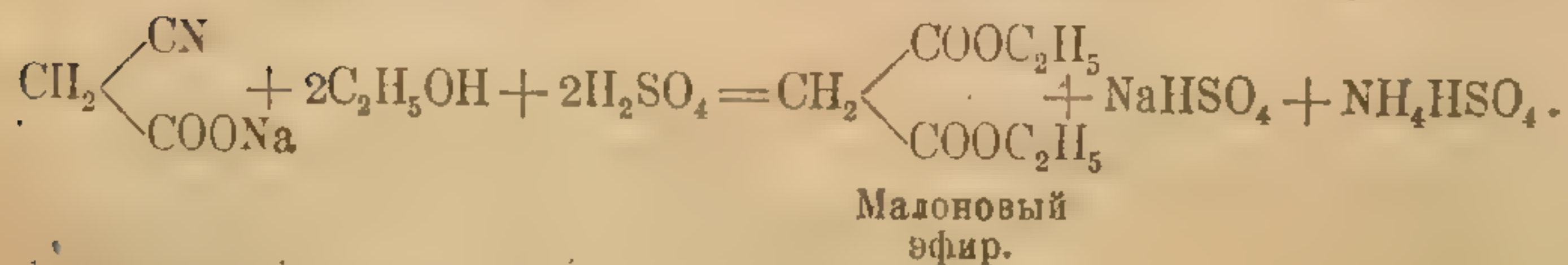
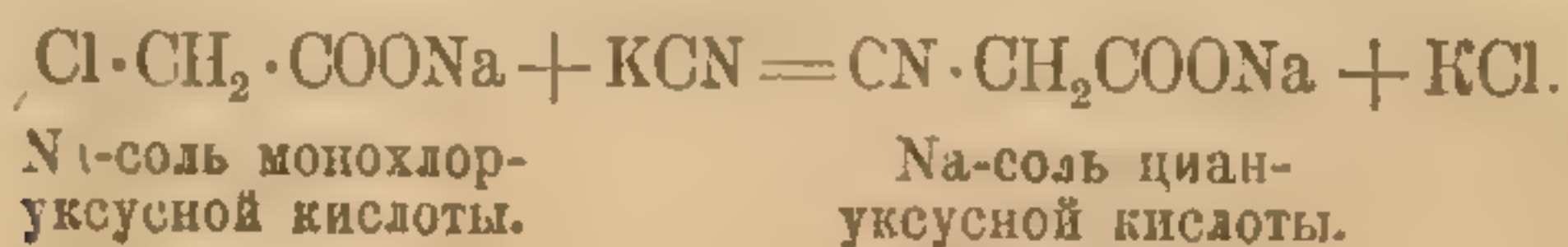
⁴⁾ Азотную кислоту надо предварительно испытать на содержание галоидов.

Lieb. Ann. 185, 192; Linnemann: Lieb. Ann. 161, 179; Anschütz: Lieb. Ann. 226. 1. — Из хлористого ацетила с третичными основаниями как пиридин, хинолин см. ст. Wedekind'a: Ber. 34, 1070 (1901 г.); Чичибабин: Ж. Р. Х. О. 33, 404; Cbl. 1901 г., II, 543 и DRP. 117267 (Cbl. 1901 г., I, 347, Frl. VI, 146). — Из уксуснокислого натрия, хлора и сернистой кислоты см. DRP. 127350. — Из солей уксусной кислоты и хлористой серы см. DRP. 132605. — Из смеси натриевых и кальциевых солей уксусной кислоты и хлористого сульфурйла см. DRP. 161882 и добавления к ним 163103, 167301 и 171787. — Из солей уксуснокислого натрия, серы и хлора см. франц. патент 407446; DPR. 222236. — Из уксуснокислого натрия и четыреххлористого кремния см. америк. патент 944372. — Из четырехфтористого кремния и уксуснокислого натрия см. франц. патент 354742. — О синтетическом получении уксусного ангидрида из кальцийкарбида через ацетилен — ацетальдегид — хлористый ацетил см. франц. патент 420346.

25. Диэтиловый эфир малоновой кислоты:



Химический процесс:



Получение:

50 гр. монохлоруксусной кислоты,
2 × 100 куб. см. вод.,
45 гр. двууглекислого натрия,
40 гр. цианистого калия¹⁾,
20 + 80 куб. см. абсолютного спирта,
80 куб. см. крепкой серной кислоты,
эфир:

В глубокой фарфоровой чашке, емкостью в 1/2 литра, растворяют 50 гр. монохлоруксусной кислоты в 100 куб. см. воды и постепенно прибавляют (под хорошо действующей тягой) 40 гр. двууглекислого натрия. Раствор нагревают при 55°—60° и после того, как прекратилось выделение угольной кислоты, к нему прибавляют 40 гр. чистого

¹⁾ Отвешивать под тягой.

цианистого калия. Полученную массу хорошо перемешивают термометром¹⁾, пока не прекратится начавшееся бурное вскипание, после содержимое чашки быстро выпаривают на песчаной бане до тех пор, пока температура полученной тягучей, коричневой массы не достигнет 131°. Тогда жидкости дают остыть, продолжая при этом помешивание, измельчают полученную массу, вносят ее в круглодонную колбу, емкостью в 1 литр, и туда же приливают 20 куб. см. абсолютного спирта. Колбу соединяют с хорошо действующим обратным холодильником и через трубку холодильника вливают (при взбалтывании колбы) в течение 5—10 минут охлажденную смесь из 80 куб. см. абсолютного спирта и 80 куб. см. крепкой серной кислоты. По прибавлении всего количества массу нагревают, часто взбалтывая, в течение

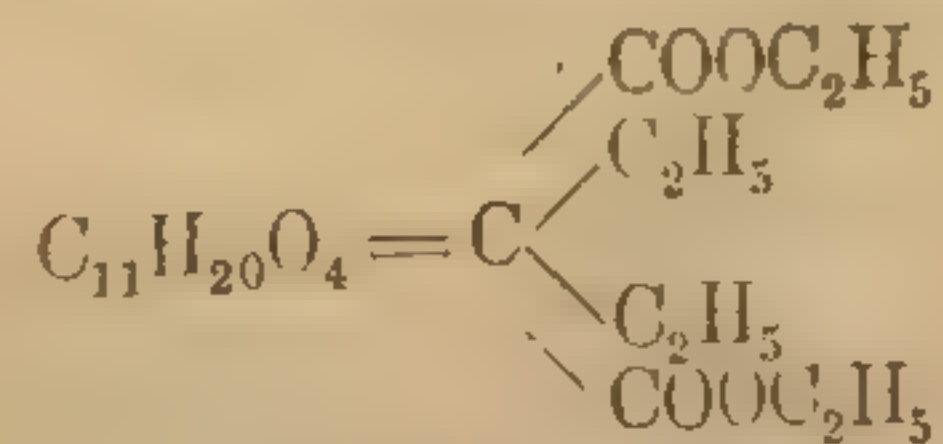
часа на водяной бане (под тягой); затем ее быстро охлаждают и (взбалтывая смесь) приливают 100 куб. см. воды. Нерастворившуюся соль отсасывают, осадок промывают несколько раз эфиром, а фильтрат, содержащий малоновый эфир, взбалтывают в делительной воронке с обыкновенным эфиром, пользуясь при этом также тем эфиром, который употреблялся для промывания. Все эфирные вытяжки соединяют, взбалтывают²⁾ их с крепким раствором соды до исчезновения кислой реакции и высушивают безводной глауберовой солью. Эфир отгоняют на водяной бане, а оставшийся малоновый эфир очищают перегонкой.

Выход 45 гр. чистого эфира.

Свойства: Малоновый эфир представляет бесцветную жидкость; точка кипения его 197,7°—198,2° (испр.), удельный вес 1,061 при 15°. Он мало растворим в воде.

Литература: Finkelstein: Lieb. Ann. (1865), 133, 349; Conrad: Lieb. Ann. (1880), 204, 126; Claisen, Venable: Lieb. Ann. (1883), 218, 131; Nöye: Journ. Amer. Chem. Soc. 18, 1105; Cbl. 1897, I, 282; S. Levy: Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate, Stuttgart, 1902 г., стр. 51.

26. Диэтиловый эфир диэтилмалоновой кислоты:

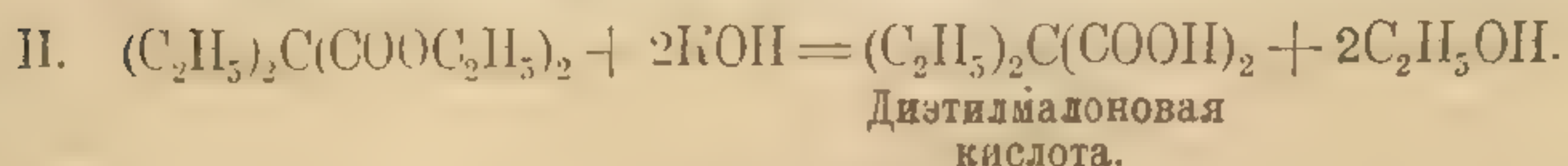
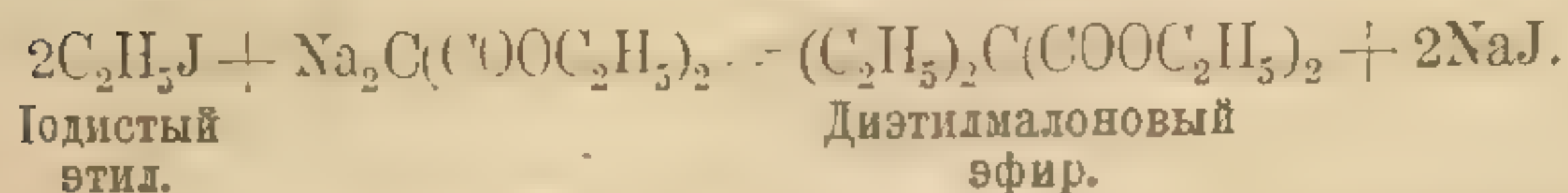
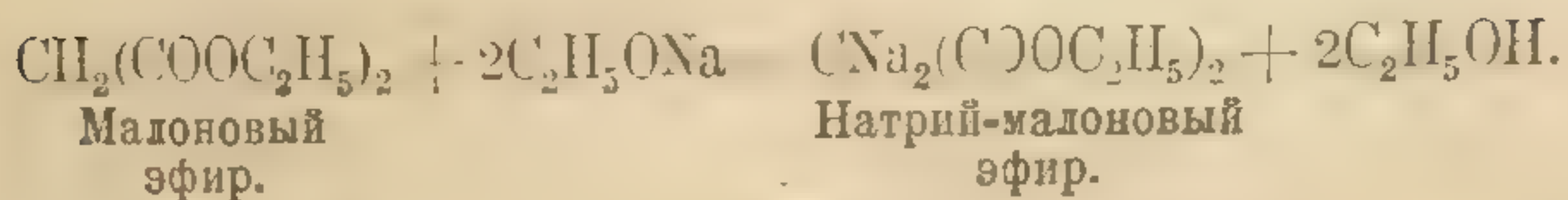
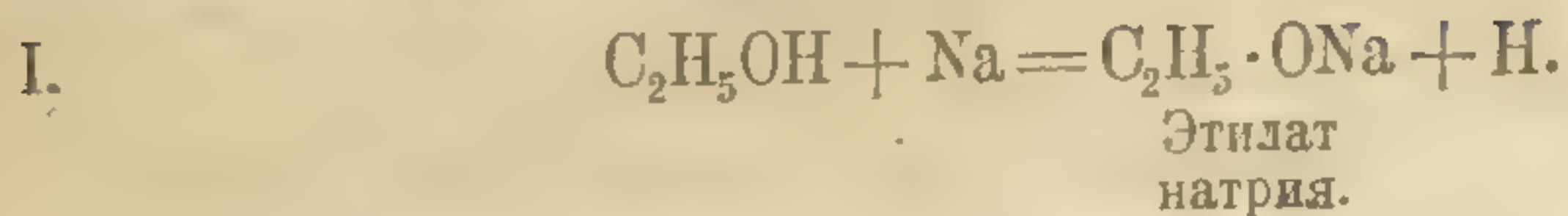


Диэтиловый эфир
пентан-γ-γ-дикарбоновой кислоты,
диэтилмалоновый эфир.

¹⁾ Руку защищают перчаткой или обертывают полотенцем.

²⁾ Вследствие сильного выделения угольной кислоты не надо вначале при взбалтывании закрывать воронку пробкой.

Химический процесс:



I. Получение диэтилмалонового эфира:

9,2 гр. металлического натрия,
150 гр. абсолютного спирта,
32 гр. малонового эфира,
80 гр. иодистого этила.

В круглодонную колбу, соединенную с обратным холодильником посредством коленчатого форштосса, вливают 150 гр. абсолютного спирта и вносят небольшими кусочками через верхнее отверстие форштосса 9,2 гр. металлического натрия. Когда весь натрий растворится, жидкость охлаждают и приливают к ней 32 гр. малонового эфира и 80 гр. иодистого этила. Смесь сильно взбалтывают и нагревают на водяной бане до тех пор, пока она не перестанет давать щелочную реакцию, что обыкновенно достигается 3—4-часовым кипячением. Тогда отгоняют спирт (по возможности сполна) на соляной бане¹⁾. К остатку прибавляют воды, отделяют выделившийся слой диэтилмалонового эфира и водный раствор извлекают эфиром. Эфирную вытяжку присоединяют к отделенному слою и высушивают сплавленным хлористым кальцием. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют с дефлегматором, собирая при этом фракцию, кипящую между 222°—224°. Выход 30 гр.

Свойства: Диэтилмалоновый эфир представляет бесцветную маслянистую жидкость. Т. к. 223°; уд. в. 0,990 при 16°. Он нерастворим в воде; со спиртом и эфиром смешивается во всех отношениях.

II. Получение диэтилмалоновой кислоты: Для омыления диэтилмалонового эфира его нагревают на водяной бане с крепким спиртовым раствором едкого кали²⁾ в течение нескольких часов.

¹⁾ Насыщенный при высокой температуре водный раствор поваренной соли кипит при 108,4°.

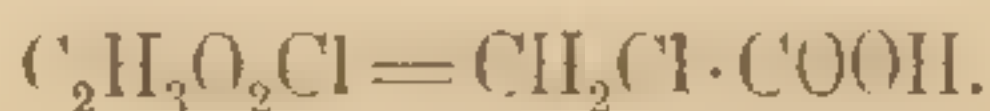
²⁾ Едкое кали растворяется в спирте при долгом кипячении на водяной бане.

Затем отгоняют сполна весь спирт, остаток растворяют в воде, щелочной раствор нейтрализуют соляной кислотой и прибавляют хлористого кальция. Полученную кальциевую соль диэтилмалоновой кислоты отсасывают, разлагают соляной кислотой и извлекают эфиром¹⁾. Эфирную вытяжку сушат безводным сернокислым натрием²⁾, эфир отгоняют на водяной бане, а остаток переливают в кристаллизатор. После удаления последних следов эфира (выпариванием в вакуум-эксихаторе над серной кислотой), выделяется белая кристаллическая масса, представляющая диэтилмалоновую кислоту.

Свойства: Диэтилмалоновая кислота представляет призмы с т. пл. 121°, легко растворяющиеся в воде (в 100 ч. при 16° растворяется около 65 ч. кислоты), спирте и эфире.

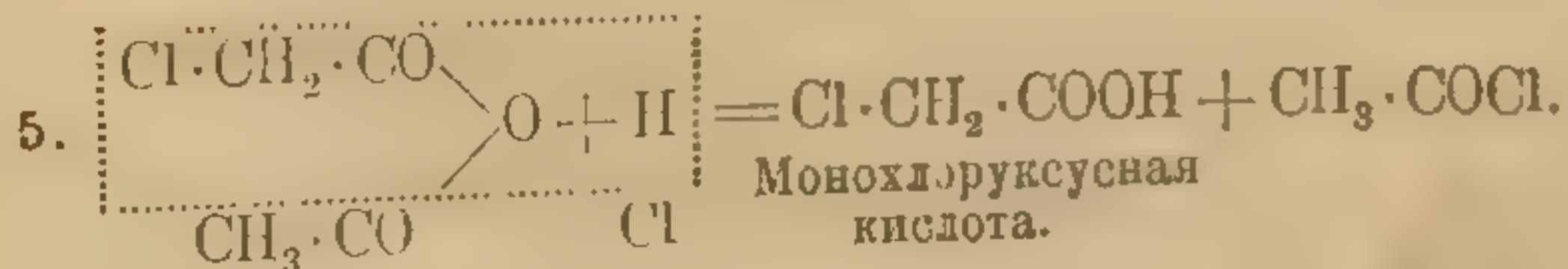
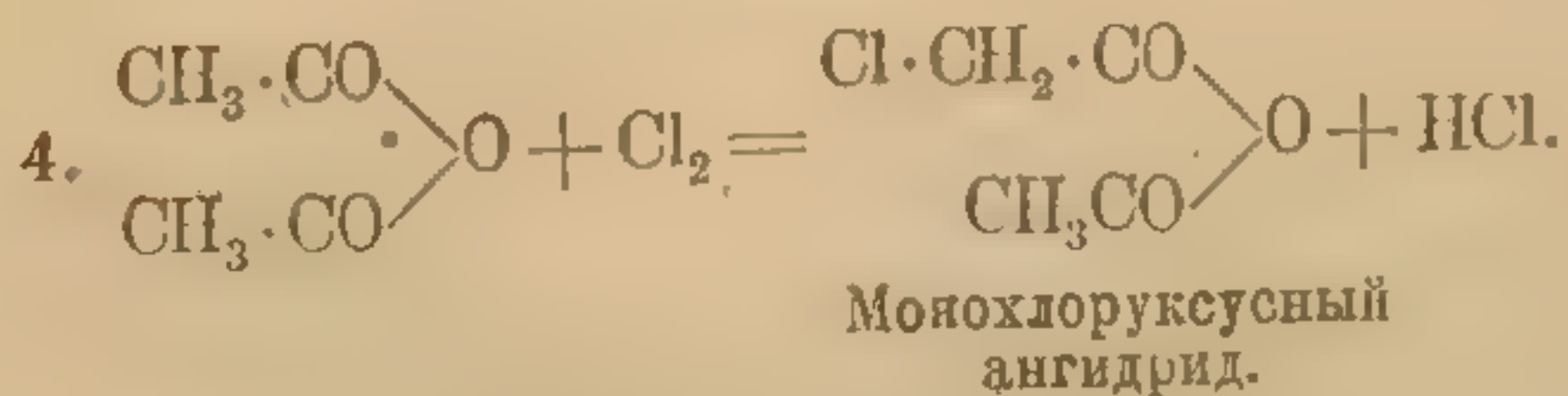
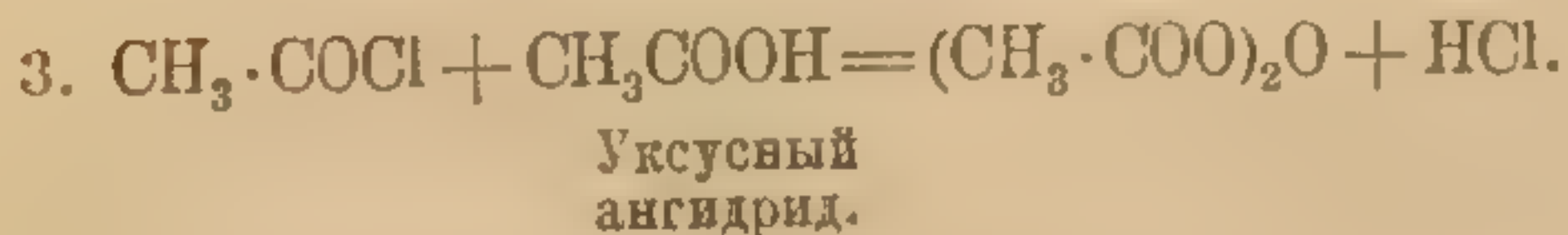
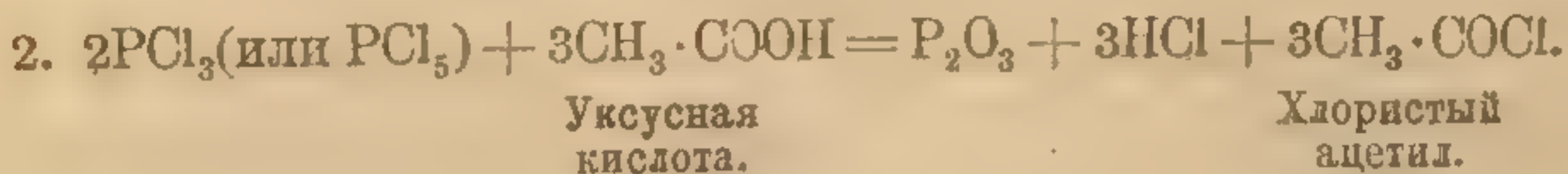
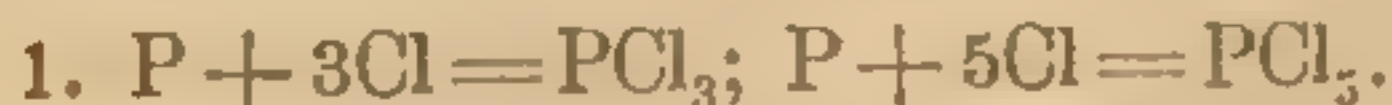
Литература: Conrad: Lieb. Ann. 204. 139.

27. Монохлоруксусная кислота:



Хлоруксусная кислота,
хлор-2-тановая кислота³⁾,
acidum monochloraceticum.

Химический процесс:



¹⁾ Эфир не должен содержать спирта.

²⁾ См. стр. 5, прим. 1.

³⁾ По женеvской номенклатуре.

Образовавшийся хлористый ацетил (см. уравн. 5), реагируя с новыми количествами уксусной кислоты по уравнению (3), опять переводит ее в уксусный ангидрид, легче хлорирующийся, чем сама уксусная кислота. Таким образом переносителем хлора является не фосфор, а образующийся через его посредство хлористый ацетил. Поэтому реакция проходит с тем же успехом, если вместо фосфора прибавлять готовый хлористый ацетил.

Получение:

200 гр. ледяной уксусной кислоты,
16 > красного фосфора.

В круглодонную колбу, емкостью в $1\frac{1}{2}$ литра, вносят 16 гр. сухого красного фосфора и 200 гр. ледяной уксусной кислоты. Колбу закрывают пробкой, в которую входит коленчатый форштосс; боковое колено последнего соединяют с обратным холодильником, через прямое проходит длинная трубка, доходящая почти до дна (рис. 62) и соединенная с аппаратом для получения сухого хлора. Конец холодильника закрывают хлоркальцевой трубкой. Когда аппарат налажен, нагревают колбу на песчаной бане и в кипящую жидкость пропускают сухой ток хлора (хлорирование лучше всего производить на прямом солнечном свете) до тех пор, пока проба жидкости при охлаждении и при растирании палочкой не станет затвердевать. Тогда реакцию можно считать оконченной, на что при работе в светлые летние дни надо потратить 12—15 часов; в темные же зимние дни часто в 3 раза большее время еще недостаточно.

Для выделения образовавшейся монохлоруксусной кислоты продукт реакции подвергают дробной перегонке из вюрцевской колбы с термометром и холодильником. При этом до 150° переходит фракция, содержащая неизменившуюся уксусную кислоту и небольшое количество монохлоруксусной кислоты¹⁾; а от 150° — 190° гонится главная фракция, содержащая монохлоруксусную кислоту; ее собирают отдельно в стакане, охлаждают ледяной водой и закристаллизовывают, протирая палочкой стенки стакана. Затвердевшую часть отсасывают на пластинке Витта (рис. 18) через воронку, охлаждаемую снаружи льдом²⁾ (рис. 21), хорошо отжимают и сохраняют в эксикаторе; фильтрат опять перегоняют, собирая фракцию, кипящую между 170° и 190° , и закристаллизовывают ее вышеуказанным способом. Отсосав и отжав выделившиеся кристаллы, их присоединяют к первоначально выделенным и подвергают дробной перегонке, собирая фракцию, кипящую между 184° — 188° ; при охлаждении фракция сполна застывает и представляет чистую монохлоруксусную кислоту.

¹⁾ Фракция эта может служить исходным материалом для получения новых количеств монохлоруксусной кислоты.

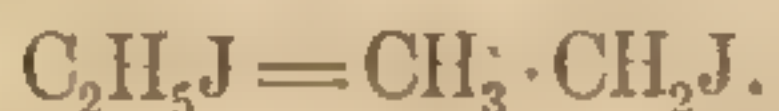
²⁾ См. стр. 21.

Выход часто доходит до 150 гр.

Свойства: Монохлоруксусная кислота представляет бесцветные призмы с т. пл. 61° — 62° ; т. к. 185° — 187° . Она легко растворима в воде. При нагревании с водой она изменяется, превращаясь в гликолевую и соляную кислоты. Монохлоруксусная кислота является техническим продуктом и главное применение находит при получении искусственного индиго.

Литература: R. Hoffmann, Lieb. Ann. (1857), 102, 3; Русаков: Ж. Р. Х. О. 23, 222; Ber. (1892) 25c, 334, Tollens: Ber. (1884) 17, 665; Pickering, W. U. Perkin, Journ. Chem. Soc. (1895), 67, 665, 670; — О получении монохлоруксусной кислоты из ледяной уксусной кислоты, хлористого сульфурила и небольшой примеси хлористого ацетила см. нем. патент (DRP) 157816; — О хлорировании уксусной кислоты в присутствии серы см. английский патент 6031 (1910 г.).

28. Иодистый этил:



Иодэтан¹⁾, этилиодид.

Химический процесс:



Алкоголь.

Иодистый
этил.

Получение:

20 гр. сухого красного фосфора,
120 куб. см. спирта 96%,
200 гр. измельченного сухого иода.

В колбу, емкостью в $\frac{1}{2}$ литра, вносят 20 гр. сухого красного фосфора; туда же приливают 120 куб. см. 96%-ного спирта и прибавляют небольшими порциями в течение 1 часа 200 гр. измельченного сухого иода; при этом смесь взбалтывают и охлаждают ледяной водой. После того, как внесено все количество иода, колбу закрывают часовым стеклом и оставляют стоять на ночь, взбалтывая время от времени содержимое ее. На следующий день колбу соединяют с холодильником и перегоняют на кипящей водяной бане. Отгон взбалтывают в делительной воронке с разбавленным раствором едкого натра (для удаления примеси иода) до тех пор, пока он не обесцветится; затем его еще два раза промывают небольшими количествами воды, сушат сплавленным хлористым кальцием и очищают перегонкой, собирая фракцию, кипящую при 71° — 73° . Выход 210—215 гр.

¹⁾ По женеvской номенклатуре.

Препарат надо сохранять в защищенных от света и хорошо закупоренных сосудах. На сыту иодистый этил, выделяя иод, медленно окрашивается в коричнево-красный цвет. Его тогда можно обесцветить, прибавив к нему небольшое количество молекулярного серебра¹⁾ или взбалтывая его с каплей ртути.

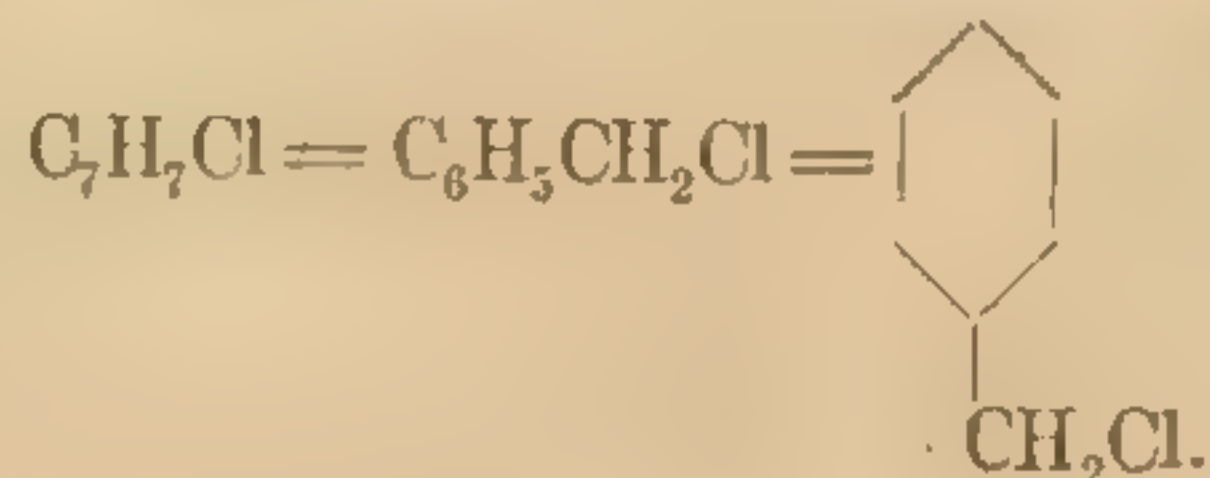
Свойства: Иодистый этил образует бесцветную сильно светопреломляющую жидкость характерного запаха т. к. 72,5°; уд. в. 1,975 при 0° и 1,9433 при 15°.

Реакции: Иодистый этил дает с раствором азотно-кислого серебра в крепком спирте (уже на холоду) осадок иодистого серебра.

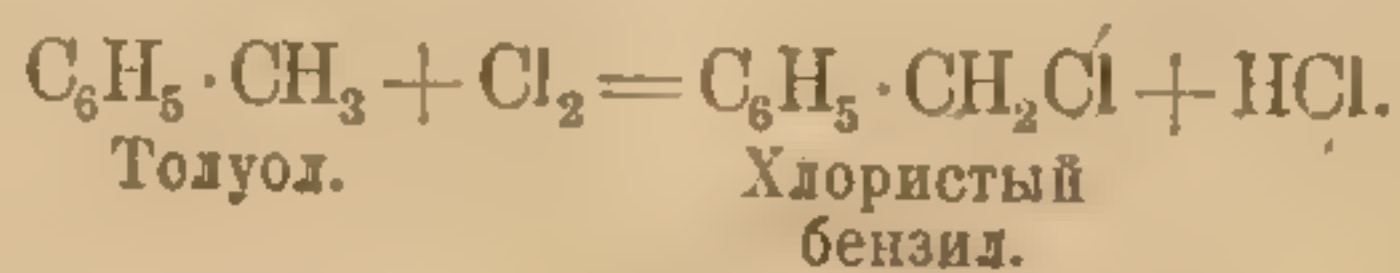
Реакция эта получается при взбалтывании смеси даже и с водным раствором азотнокислого серебра²⁾.

Литература: Serullas: Ann. chim. phys. (1829) [2] 25, 323, (1829) [2], 42, 119; Personna: C. R. (1861) 52, 468; Rieth. Beilstein: Lieb. Ann. (1863) 126, 250; Walker Journ. Chem. Soc. (1892) 61, 717; Н. Erdmann: Anleitung zur Darstellung organisch chemischer Präparate, 1894 г., стр. 39. — О получении иодистого этила из диэтилсульфата и водного раствора иодистого калия см. DRP. 175209.

29. Хлористый бензил:



Химический процесс:



Получение:

200 гр. толуола.

Обычно хлорирование толуола ведется следующим образом: в кипящую жидкость, находящуюся в колбе, соединенной посредством форштосса с обратным холодильником, пропускают через трубку,ходящую до дна колбы, ток хлора. Однако при этом получается большое количество полихлоридов, как хлористый бензилиден ($C_6H_5 \cdot CHCl_2$) и бензотрихлорид ($C_6H_5CCl_3$). Поэтому можно рекомендовать производить охлорение в аппарате Н. И. Курсанова³⁾, в котором опыт можно

¹⁾ О получении молекулярного серебра см. ст. Wislicenus'a: Lieb. Ann. (1869), 149, 220; Gomberg: Ber. 39, 3256 (1906).

²⁾ Иодистый метил дает эту реакцию только в спиртовом растворе.

³⁾ По ст. Н. И. Курсанова в Ж. Р. Х. О. (1906), т. XXXVIII, стр. 1304 и по любезному сообщению автора.

расположить таким образом, чтобы одноклористое производное по мере образования удалялось из сферы действия хлора, чем устраняется возможность его дальнейшего оклорения. Аппарат этот (рис. 49) состоит из стеклянного шара с четырьмя горлами в 11—12 см. в диаметре, в нижней части которого припаяна трубка (а) в 50—60 см. длины. В колбу, емкостью в 600—700 куб. см., наливается 200 гр. толуола, колбу закрывают пробкой с двумя отверстиями: в одно из них проходит трубка (а) почти до дна колбы, в другое — изогнутая трубка (b), нижний конец которой оканчивается непосредственно под пробкой,

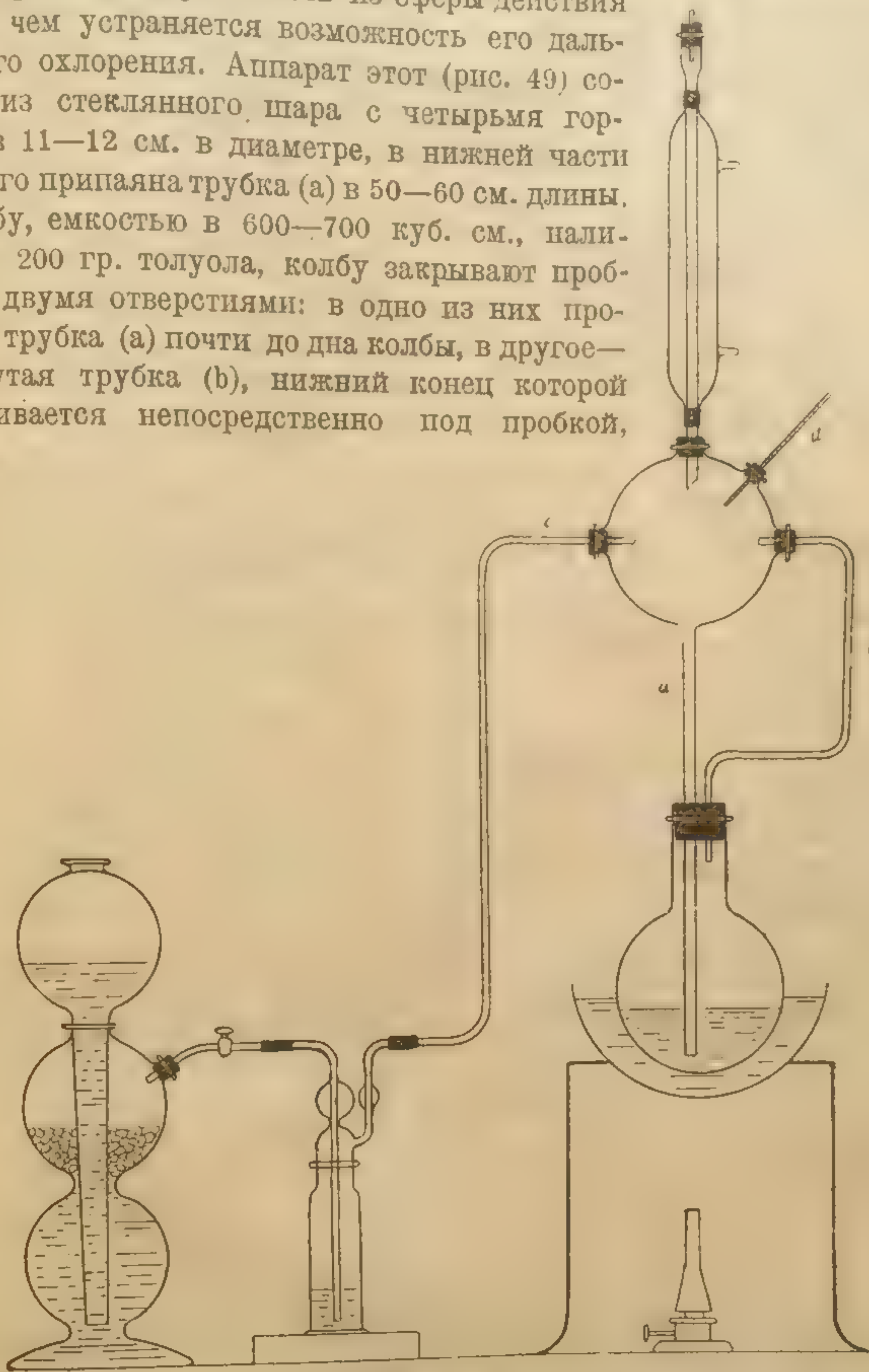


Рис. 49.

а верхний при помощи пробки вставляется в боковое горло шара. В другое боковое горло входит трубка (с), соединенная при помощи дресселевской склянки¹⁾ с аппаратом Киппа для получения хло-

¹⁾ В склянку наливают воду для поглощения хлористого водорода.

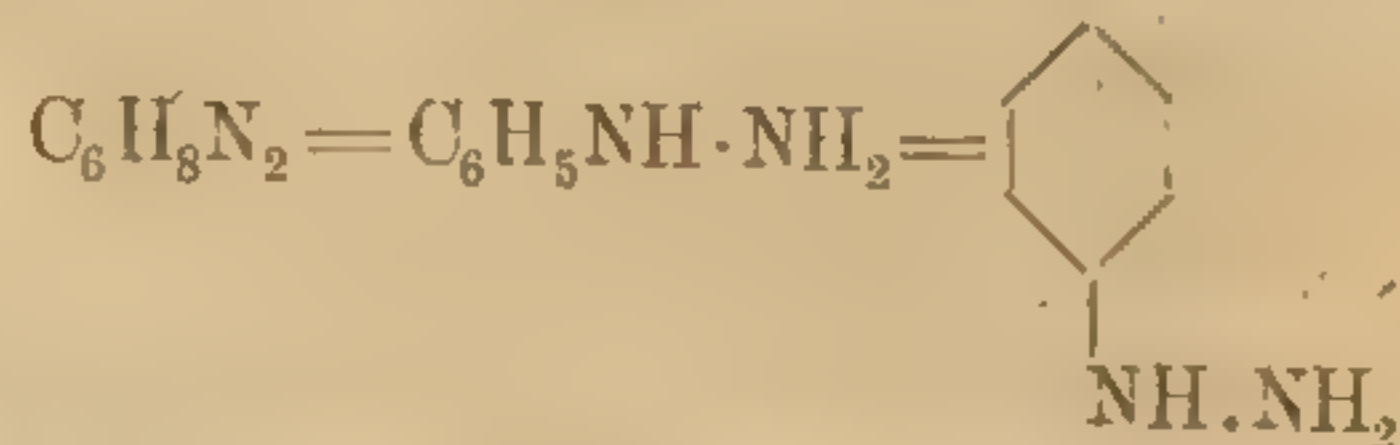
ра¹⁾; верхнее горло соединяется с очень большим обратно поставленным холодильником. В четвертое горло (d) вставлен термометр. Колба нагревается на масляной бане²⁾, при чем пары толуола, поднимаясь по изогнутой трубке (b) в шар, встречаются здесь с током хлора, входящим по другой трубке (c). Образующийся хлористый бензил сгущается в жидкость и стекает по припаянной к шару трубке (a) обратно в колбу. Не вступивший в реакцию толуол охлаждается в холодильнике. По мере образования хлористого бензила температура кипения жидкости повышается; соответственно этому температура масляной бани регулируется так, чтобы все время из холодильника стекало значительное количество толуола. Охлорение заканчивается, когда при температуре бани в 175°—180° из холодильника ничего более не стекает. Тогда продукт реакции подвергают дробной перегонке из той же колбы, соединенной с дефлегматором. При этом вначале переходит непрореагировавший толуол; затем перегоняется фракция, кипящая между 158°—188°, состоящая главным образом из хлористого бензила; выше 188° переходит небольшое количество полихлоридов³⁾. Фракцию, кипящую между 158°—188°, подвергают еще раз перегонке и собирают часть, кипящую между 176°—181°, представляющую почти чистый хлористый бензил.

Выход 75—80% теоретического количества.

Свойства: Хлористый бензил образует бесцветную жидкость острого запаха, пары которой раздражают слизистую оболочку глаз. Точка кипения его 179°, уд. в. 1,113 при 15°. При долгом кипячении его с 30 ч. воды получается бензиловый спирт ($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$) и соляная кислота.

Литература: Cannizzaro: Lieb. Ann. (1855), 96, 246; Beilstein, Geitner: Lieb. Ann. (1866) 139, 332; Lauth, Crimann: Lieb. Ann. (1867), 143, 80; Schram: Ber. (1885) 18, 608; Н. И. Курсанов: Ж. Р. Х. О. (1906) 38, 1301. О получении хлористого бензила из толуола и хлористого сульфурла см. DRP. 139552.

30. Фенилгидразин:



I. Химический процесс при получении по Фишеру:



Хлористый диазо-бензол.

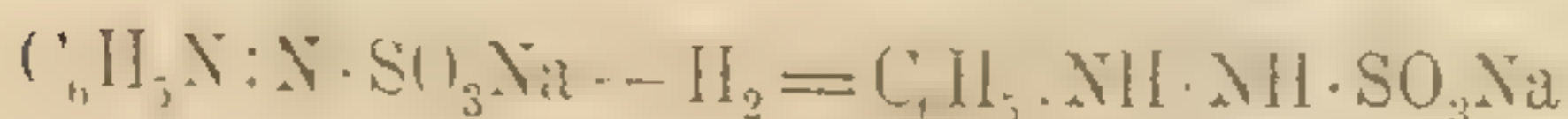
¹⁾ В данном случае не надо высушивать хлора, так как влажный хлор лучше хлорирует, чем сухой.

²⁾ Всю операцию лучше производить на прямом солнечном свете.

³⁾ См. выше.



диазобензолсульфо-
кислый натрий.



фенилгидразинсульфо-
кислый натрий.



хлористоводородный
фенилгидразин.

Получение:

- 46,5 гр. анилина,
- 100 куб. см. крепкой соляной кисл. уд. в. 1,18,
- 100 + 100 куб. см. воды,
- 150 гр. льда,
- 36 гр. 96% азотистокислого натрия,
- 325 гр. продажного 40% раствора кислого сернистокислого натрия,
- 50 гр. едкого натрия в 100 гр. воды,
- около 50 гр. цинковой пыли,
- 70 куб. см. 50% уксусной кислоты.

А. Раствор хлористого диазобензола (15%-ный) приготавливают следующим образом:

К 100 куб. см. крепкой соляной кислоты (уд. в. 1,18), находящимся в толстостенном стакане, прибавляют 100 куб. см. воды и 46,5 гр. свеженерегнанного анилина. Полученный прозрачный раствор охлаждают прибавлением большого количества кусочков льда, после чего туда (при помешивании) приливают раствор 36 гр. продажного 96%-ого азотистокислого натрия¹⁾ в 100 гр. воды; при этом температура не должна подниматься выше 0°, что достигается постоянным прибавлением кусочков льда, в общей сумме до 150 гр.

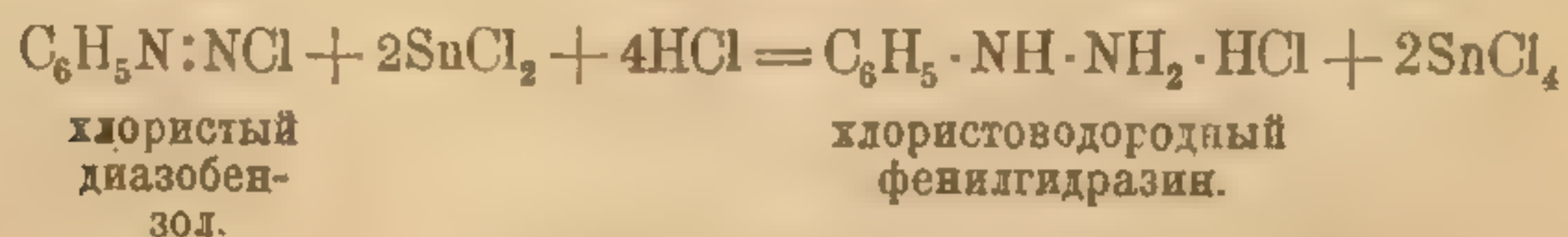
В. Раствор хлористого диазобензола вливают при помешивании в хорошо охлажденную смесь 325 гр. продажного 40% раствора кислого сернистокислого натрия и 50 гр. едкого натра в 100 гр. воды. При этом проба жидкости должна при кипячении оставаться прозрачной; в противном случае недостает еще сернистокислой соли. Раствор нагревают под тягой в большой круглодонной колбе на воронке Бабо, прибавляют цинковой пыли (около 50 гр.) и 50%-ной уксусной кислоты (около 70 куб. см.) до тех пор, пока жидкость не сделается бесцветной. Тогда ее отфильтровывают, еще горячей, от цинковой пыли и к горячему фильтрату, содержащему фенилгидразинсульфокислый

¹⁾ Раствор азотистокислого натрия приливают до тех пор, пока бумажка, пропитанная раствором иодистого калия и крахмала, не начнет давать реакцию на свободную азотистую кислоту.

натрий, прибавляют крепкой соляной кислоты, приблизительно $\frac{1}{3}$ по объему всей жидкости. Застывшая кристаллическая масса представляет хлористоводородную соль фенилгидразина. По охлаждении отсасывают выделившуюся соль и хорошо отжимают.

Для получения свободного основания соль растворяют в небольшом количестве горячей воды, раствор вливают в делительную воронку и прибавляют (при сильном взбалтывании) крепкого раствора едкого натра до заметной щелочной реакции. Выделившееся в виде масла основание, окрашенное в коричнево-красный цвет, извлекают эфиром и эфирную вытяжку сушат свежесплавленным поташом в течение 12 часов. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток подвергают перегонке под уменьшенным давлением, нагревая колбу на масляной бане, которую доводят до температуры 120° — 140° . При 12 мм. давления перегоняется фенилгидразин.

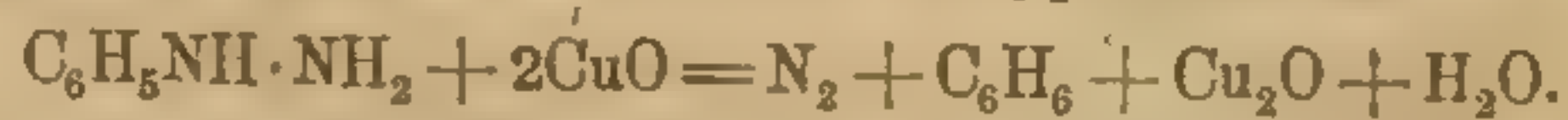
II. Химический процесс при получении по Мейеру и Лекко.



Получение: 10 гр. анилина растворяют в 100 куб. см. крепкой соляной кислоты и диазотируют вычисленным по уравнению количеством азотистокислого натрия. Жидкость медленно вливают (при сильном помешивании) в холодный кислый раствор 60 гр. хлористого олова в соляной кислоте. Выделившийся при этом хлористоводородный фенилгидразин оставляют на час, отсасывают и дальше поступают по вышеописанному.

Свойства: Чистый фенилгидразин образует кристаллы, плавящиеся при 23° . В вакууме (при 12 мм. давления т. к. 120°) он перегоняется без разложения; при 750 мм. давления он переходит при 241° — 242° , отчасти разлагаясь. На воздухе он окисляется и окрашивается в темнокоричневый цвет. Фенилгидразин мало растворим в холодной воде, легче в горячей, очень легко в спирте и эфире, почти нерастворим в крепком едком натре. Он летуч с парами воды. Фенилгидразин—сильный яд.

Реакции: 1. Фенилгидразин восстанавливает фелингову жидкость¹⁾, выделяя закись меди уже на холоду по уравнению

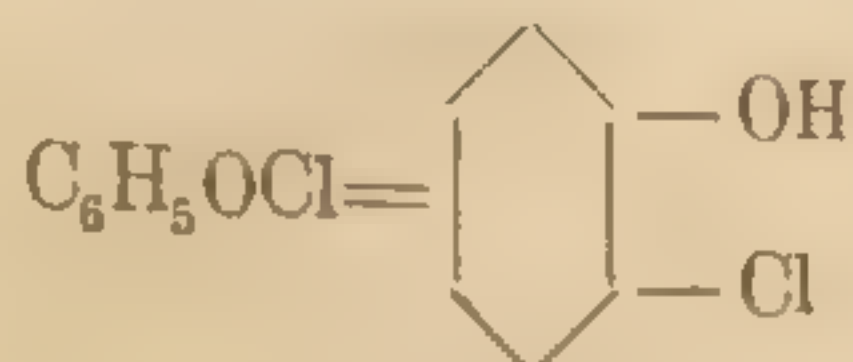


¹⁾ Фелингову жидкость готовят следующим образом: растворяют 34,639 гр. чистой сернокислой меди в 500 куб. см. воды; затем растворяют 173 гр. селитровой соли ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} + 4\text{H}_2\text{O}$) и 60 гр. едкого натра в 500 куб. см. воды. Полученные растворы сохраняют отдельно и только пред употреблением смешивают в равных объемах (см. Tollens: Handbuch der Kohlenhydrate, I, 72).

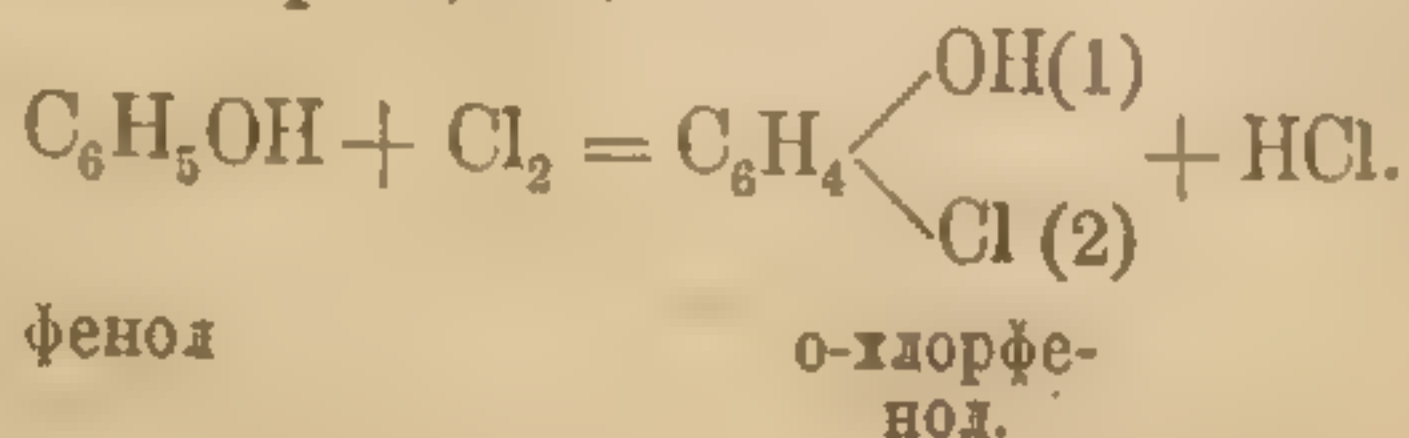
2. Фенилгидразин дает с соляной кислотой труднорастворимую хлористоводородную соль.

Литература: E. Fischer: Lieb. Ann. (1878), 190, 78; Ber. (1881) 17, 572; V. Meyer, Lecco: Ber. (1883) 16, 2976; Reychler: Ber. (1887) 20, 2463; Altschul: Ber. (1892) 25, 1849; E. Fischer: Ber. (1893) 26, 10; Victor Meyer u. Paul Jacobson: Lehrbuch der Organischen Chemie, 1902, стр. 205; Tollens: Lieb. Ann. (1889) 255, 221.

31. Орто-хлорфенол:



Химический процесс:



Получение:

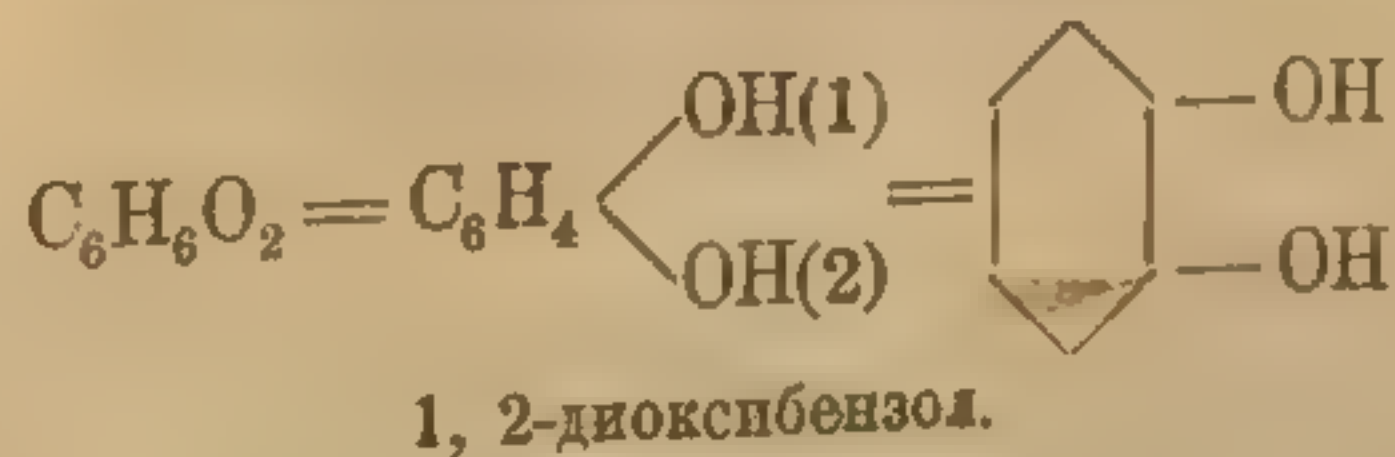
94 гр. фенола,
71 „ хлора,
10 „ едкого натра.

В нагретый до 150°—180° фенол (94 гр.) пропускают эквивалентное количество хлора (71 гр.); при этом выделяется хлористый водород. Продукт реакции подвергают перегонке, а отгон очищают от небольшого количества примесей следующим образом: прибавляют раствор едкого натра (10 гр.), связывающего примеси о-хлорфенола, затем отгоняют чистый о-хлорфенол с помощью водяного пара. Водный дистиллат извлекают эфиром, высушивают эфирную вытяжку; отгоняют эфир на водяной бане, а остаток очищают дробной перегонкой¹⁾.

Свойства: Жидкость с т. к. 175°—176°, неприятного запаха. Она застывает в охлаждающей смеси и затем плавится при +7°.

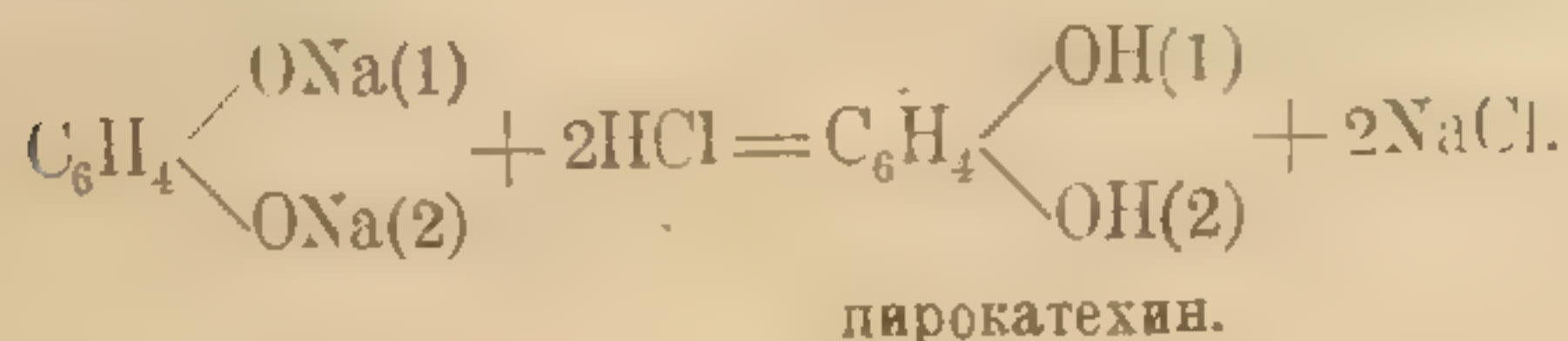
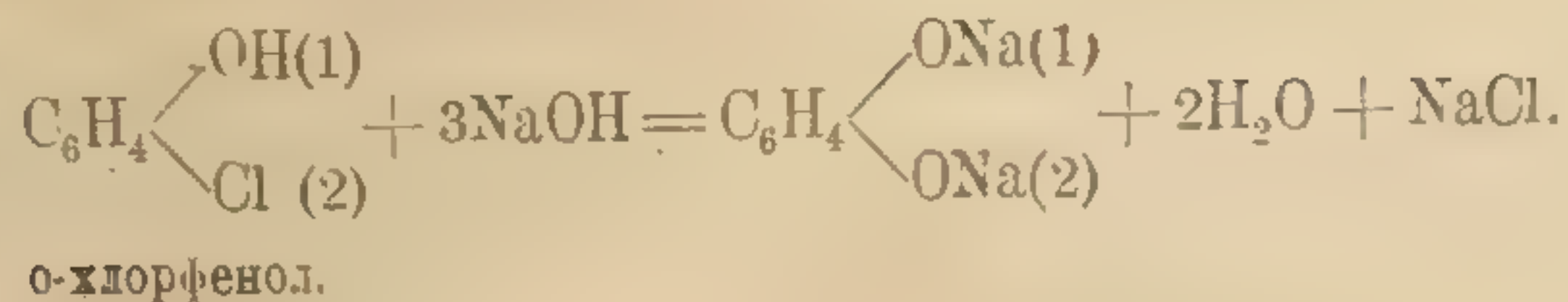
Литература: DRP. 76597; Frl. III, 845; Hazard Flamand Paris DRP. 141571.

32. Пирокатехин:



¹⁾ Орто-хлорфенол получается лучше при хлорировании фенола в бензольной среде при температуре 3—5°. Выход 50% (из частного сообщения О. Ю. Магидсона).

Химический процесс:



Получение:

12,85 гр. о-хлорфенола,

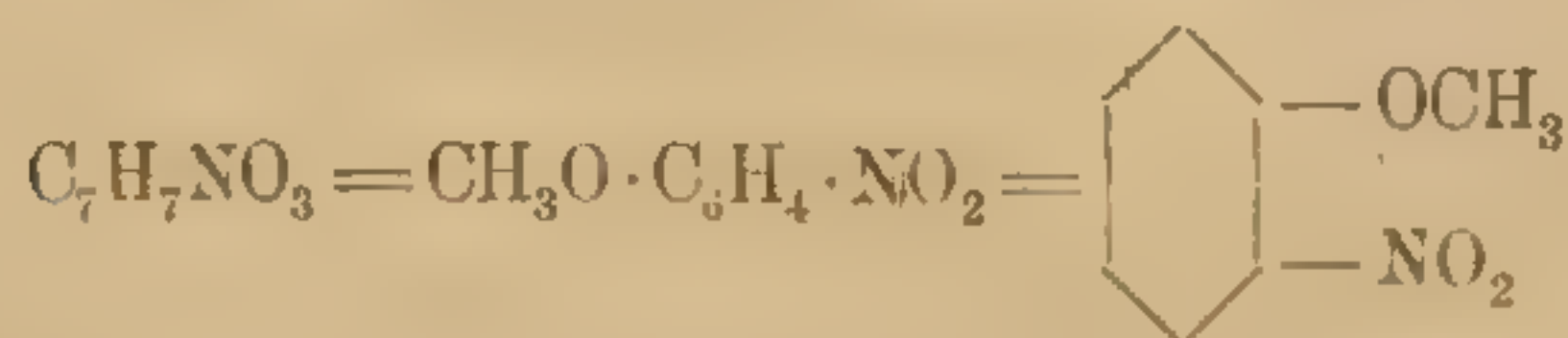
16 гр. едкого натра в 22 гр. воды.

12,85 гр. о-хлорфенола и 16 гр. едкого натра в 22 гр. воды¹⁾ нагревают при 180° сначала в открытом автоклаве, а затем нагревание продолжают при 250° в закрытом автоклаве, снабженном мешалкой. Через 6—8 часов реакция заканчивается. Полученный продукт растворяют в небольшом количестве воды и подкисляют серной кислотой. Выделившийся пирокатехин извлекают эфиром, эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перекристаллизовывают из бензола.

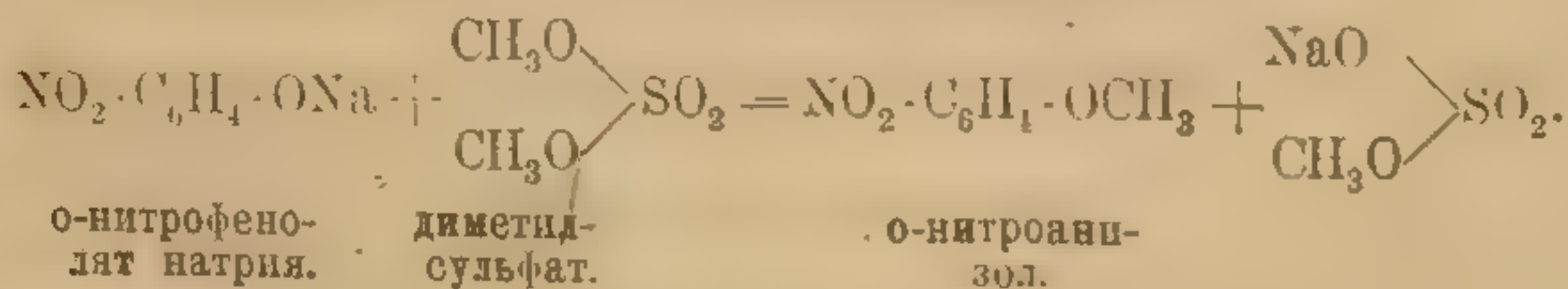
Свойства: Пирокатехин представляет бесцветные, блестящие листочки с т. пл. 104° и т. к. 240°. Он обладает восстановительными свойствами.

Литература: DRP. 84828; Frl. IV, 114.

33. Орто-нитроанизол:



1. Химический процесс при получении по Ульману:



Получение:

30 гр. о-нитрофенолята натрия,

24 куб. см. диметилсульфата,

10 куб. см. толуола.

¹⁾ У. в. такого раствора едкого натра = 1,53.

Для получения хороших выходов необходимо работать с вполне сухими реактивами. О-нитрофенолят натрия, необходимый для этого синтеза, готовят следующим образом: в небольшую колбу вносят 40 гр. мелко истертого о-нитрофенола и обливают его, помешивая, крепким раствором 16 гр. едкого натра. Смесь хорошо перемешивают и пропускают углекислоту до тех пор, пока избыток взятого едкого натра не перейдет в углекислый натрий. После этого смесь выпаривают на водяной бане досуха и перекристаллизовывают из крепкого спирта. Фенолят кристаллизуется в виде очень тонких листочков пурпурно-красного цвета.

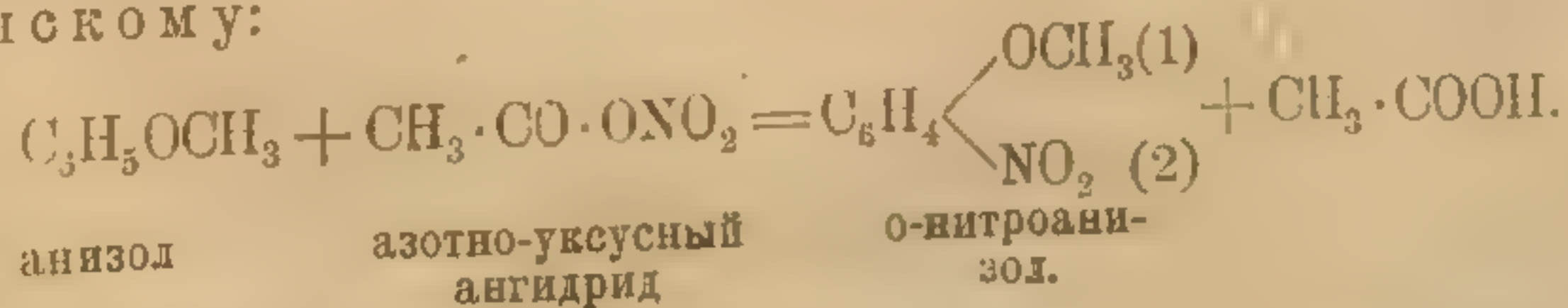
30 гр. теплого, высушенного при 105°, нитрофенолята натрия, 10 куб. см. сухого толуола¹⁾ и 24 куб. см. свежее-перегнанного диметилсульфата вносят в круглодонную колбу с обратным холодильником. Содержимое колбы нагревают до 110°—120° при помешивании в течение часа на масляной бане до исчезновения оранжево-желтой окраски. После этого смесь разбавляют водой, подщелачивают раствором едкого натра, кипятят некоторое время (с обратным холодильником), охлаждают и образовавшийся о-нитроанизол экстрагируют эфиром. Эфирный слой отделяют в делительной воронке, подсушивают хлористым кальцием, отгоняют эфир с дефлегматором и перегоняют о-нитроанизол.

Выход 26,2 гр. о-нитроанизола с точкой кипения 277°, что составляет 93% теоретического выхода.

Из водного щелочного раствора после подкисления соляной кислотой можно получить обратно около 1 гр. с-нитрофенола, не вошедшего в реакцию.

Диметилсульфат — очень сильный яд и пары его, несмотря на высокую точку кипения (188°), очень летучи; поэтому необходимо соблюдать крайнюю осторожность при работах с ним: надо избегать не только вдыхать его, но и вообще всякого соприкосновения его с кожей, легко его впитывающей. Места, на которые попал диметилсульфат, смачивают нашатырным спиртом. Все работы с ним надо производить в вытяжном шкафу.

II. Химический процесс при получении по Пикте и Хотинскому:



Получение:

В колбу с анизолом, хорошо охлажденную снаружи снегом или льдом, медленно вносят эквимолекулярное количество азотно-уксус-

¹⁾ По указанию О. Ю. Магидсона лучшие выходы достигаются, если берут толуола столько же, сколько диметилсульфата, т.е. 24 куб. см.

ного ангидрида. Смесь оставляют стоять три часа и получившийся о-нитроанизол перегоняют в вакууме.

Выход около 90% теоретического ¹⁾.

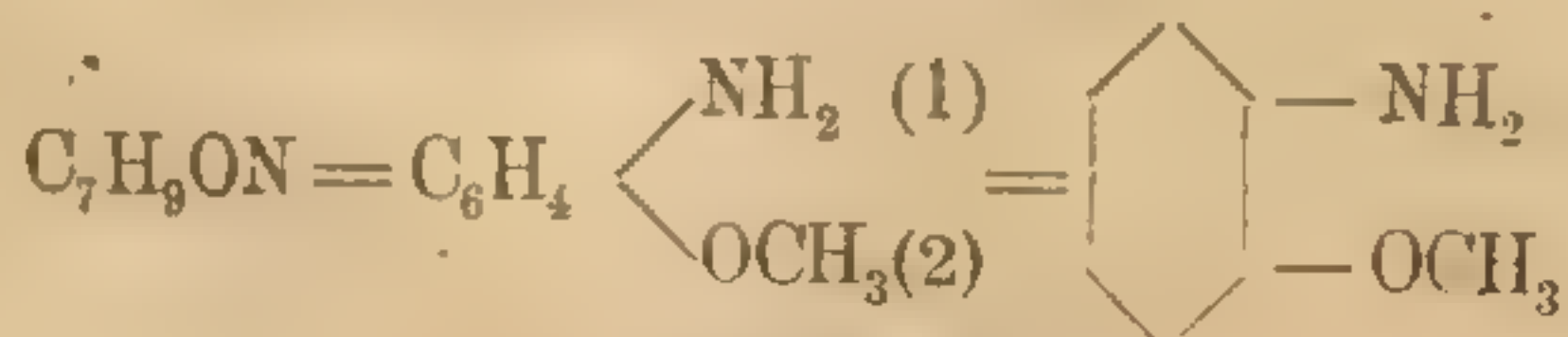
Азотно-уксусный ангидрид, необходимый для нитрования, готовят следующим образом: азотный ангидрид, получаемый перегонкой концентрированной азотной кислоты с фосфорным ангидридом (P₂O₅), вносят в равное по весу количество уксусного ангидрида. Растворение происходит без заметного повышения температуры. Продукт подвергают фракционированной перегонке в вакууме.

Азотно-уксусный ангидрид (ацетил-нитрат) перегоняется при 70 мм. давления в виде бесцветной, легко подвижной, дымящей на воздухе жидкости уд. веса 1,24 при 15°. Он жадно притягивает влагу, давая смесь азотной и уксусной кислоты ²⁾.

Свойства: Жидкость с точкой кипения 276,5° при 734 мм. давления, застывающая при охлаждении до 0° и плавящаяся потом при 9°. Уд. вес 1,268 при 20°.

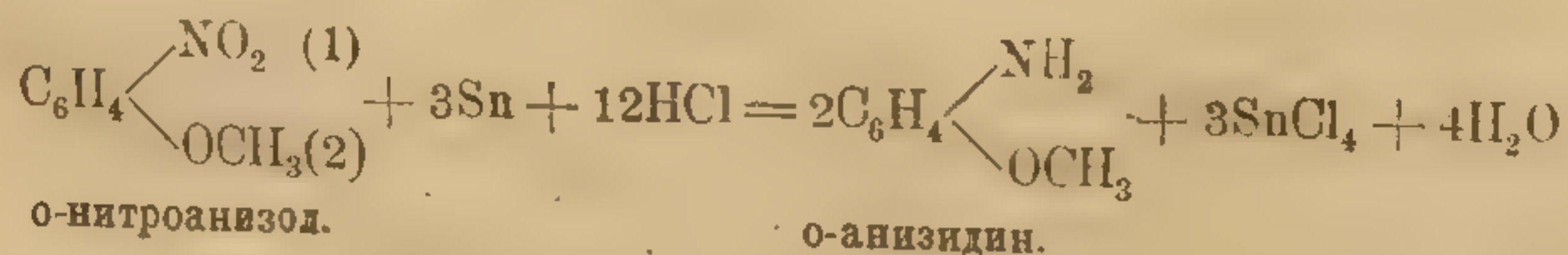
Литература: Mühlhäuser: Lieb. Ann. 207, 237; Ullmann: Lieb. Ann. 327, 114; Pictet: Ber. 40, 1163; Hoffmann: Lieb. Ann. 108, 347; Fritsche: Lieb. Ann. 110, 115.

34. Орто-анизидин:



метиловый эфир
о-амидофенола,
о-амидоанизол.

Химический процесс:



Получение:

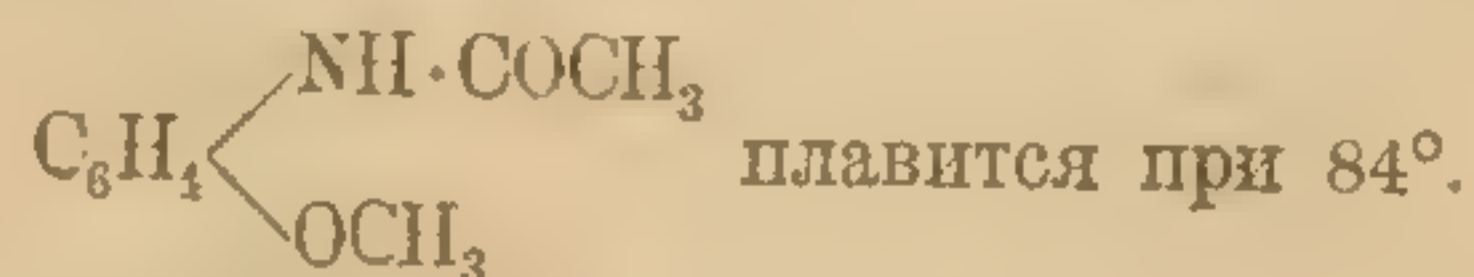
100 гр. о-нитроанизола,
140 > зерненого олова,
400 > крепкой соляной кислоты.

¹⁾ Weyl. Die Methoden и т. д., изд. 1911 г., стр. 1154.

²⁾ Е. Хотинский не рекомендует пользоваться азотноуксусным ангидридом как методом нитрации, так как азотно-уксусный ангидрид — вещество сильно взрывчатое, и применение его в лабораториях сопряжено с большой опасностью; кроме того, приготовление его довольно сложно и дорого, и его нельзя долго сохранять (из частного письма Е. Хотинского к автору книги).

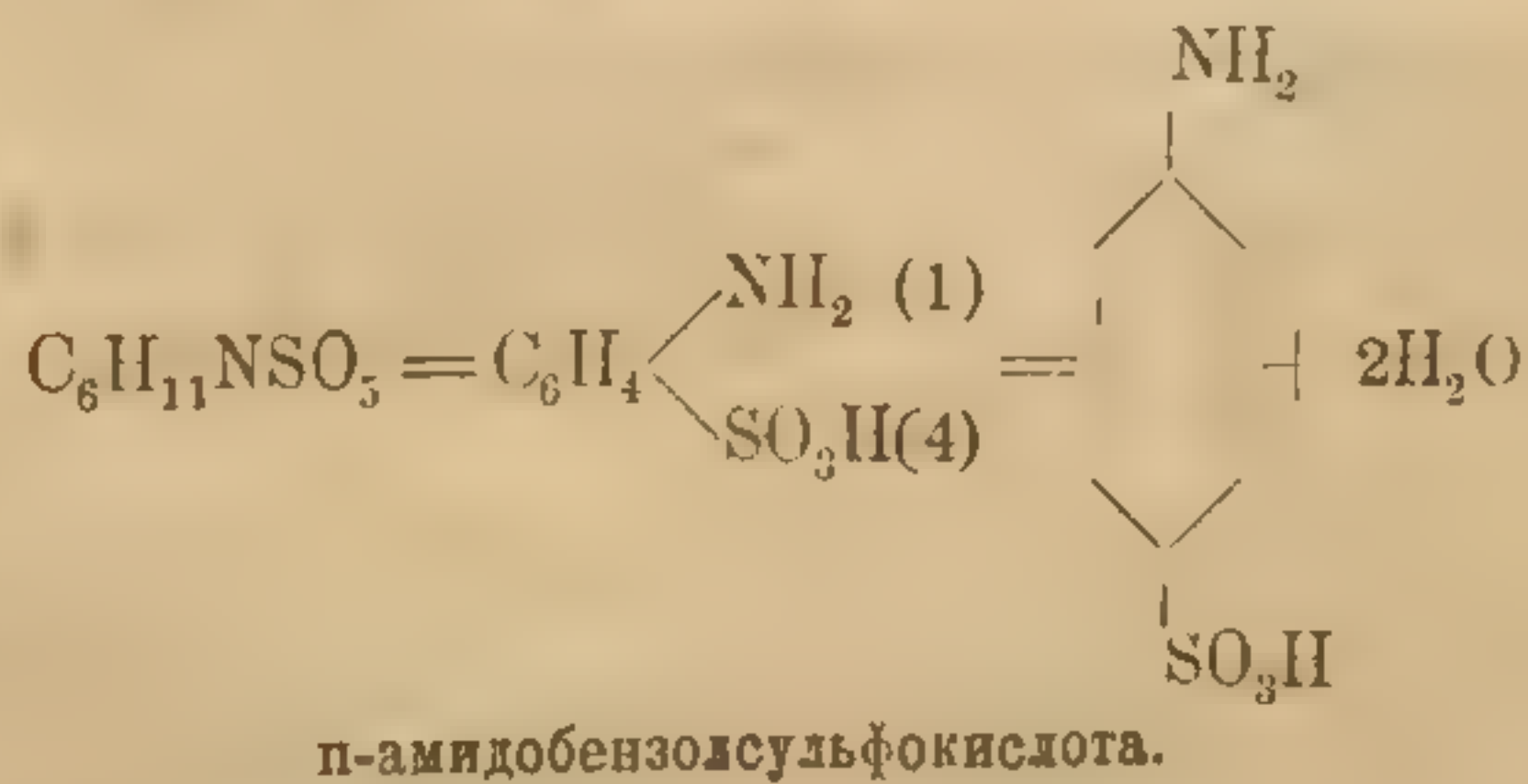
В круглодонную колбу, емкостью в 1 литр, вносят 140 гр. зерненого олова и вливают 400 гр. соляной кислоты; колбу нагревают на водяной бане и к теплой смеси прибавляют небольшими порциями при помешивании 100 гр. о-нитроанизола; реакция идет очень энергично. Когда внесено все количество о-нитроанизола, раствор сливают с непрореагировавшего олова и выпаривают на водяной бане для удаления избытка кислоты. Сгущенную жидкость разбавляют большим количеством воды и осаждают олово сероводородом; выделившееся сернистое олово отфильтровывают; осадок промывают горячей водой и фильтрат выпаривают вместе с промывной водой в фарфоровой чашке на водяной бане. К сгущенному раствору хлористоводородного о-амидоанизола прибавляют раствор едкого кали до щелочной реакции и выделившееся основание (о-анизидин) извлекают эфиром; эфирную вытяжку сушат поташом, эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют из вюрцбургской колбы, собирая фракцию, кипящую 225°—227°.

Свойства: о-анизидин представляет бесцветную жидкость, т. к. 226,5° при 734 мм. давления; уд. в. 1,108 при 26°. Его ацетильное производное:

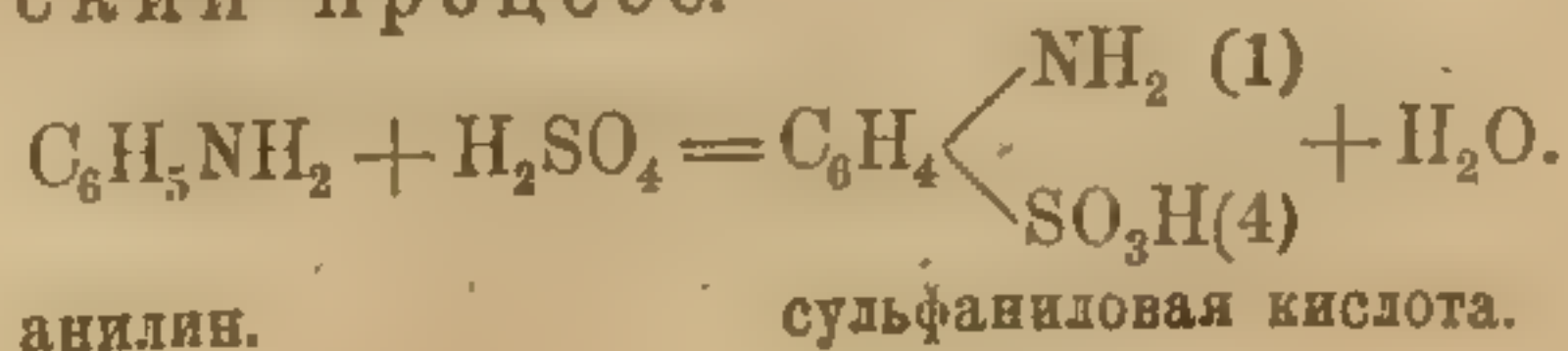


Литература: Mühlhäuser: Lieb. Ann. 207, 238. — О получении о-анизидина из о-амидофенола см. G. Schultz; Die Chemie des Steinkohlentheers. 1900 г., Braunschweig, стр. 155.

35. Сульфаниловая кислота:



Химический процесс:



Получение:

50 гр. анилина,

150 гр. дымящей серной кислоты, содержащей 8—10% ангидрида.

К 150 гр. дымящей серной кислоты (содержащей 8—10% ангидрида), находящимся в круглодонной колбе, емкостью в 400 куб. см., приливают постепенно при сильном взбалтывании 50 гр. анилина.

Смесь нагревают на масляной бане при 170° в течение 4—5 часов до тех пор, пока проба жидкости при прибавлении разбавленного раствора едкого натра не перестанет больше выделять капелек анилина. Тогда всю массу вливают в сосуд, содержащий 1 литр ледяной воды. При этом сульфаниловая кислота оседает в виде кристаллов, более или менее окрашенных в зависимости от чистоты взятого анилина и от степени нагревания.

Полученную кристаллическую массу растворяют в небольшом избытке горячего, очень разбавленного раствора едкого натра¹⁾, раствор кипятят с животным углем и фильтрат осаждают разбавленной минеральной кислотой. Если бы выделившаяся после этого сульфаниловая кислота все еще была окрашена, то повторяют обработку с животным углем. Выход 55—60 гр.

Свойства: Сульфаниловая кислота кристаллизуется с 2-мя молекулами кристаллизационной воды. 1 часть сульфаниловой кислоты растворяется в 182 частях воды (при 0°) и в 166 частях (при 10°); в горячей воде она легко растворима, нерастворима в спирте, эфире и бензоле. Сульфаниловая кислота не имеет определенной температуры плавления, она обугливается при нагревании до 280°—300°.

Количественное определение.

Растворяют 1 гр. сульфаниловой кислоты в 10 куб. см. $\frac{1}{1}$ N раствора едкого натра и в небольшом количестве воды; избыток едкого натра титруют $\frac{1}{1}$ N раствором соляной кислоты. Каждый куб. см. $\frac{1}{1}$ N раствора едкого натра, израсходованного на нейтрализацию, соответствует 0,20915 гр. сульфаниловой кислоты.

Испытание: 1. На примеси серной кислоты (сернокислого анилина). Раствор 1 гр. сульфаниловой кислоты в 25 куб. см. кипящей воды не должен давать осадка или мути от прибавления нескольких капель раствора хлористого бария.

2. На содержание соляной кислоты (хлористоводородного анилина): 1 гр. сульфаниловой кислоты взбалтывают с 20 куб. см. воды и фильтруют; по прибавлении к фильтрату нескольких капель азотной кислоты и раствора азотнокислого серебра не должно получиться никакого осадка (самое большее, что при этой реакции должно получиться — это слабая муть).

3. На присутствие неорганических примесей: при прокаливании 1 гр. сульфаниловой кислоты не должно оставаться весомого остатка.

¹⁾ В крепком растворе едкого натра сульфаниловокислый натрий трудно растворим.

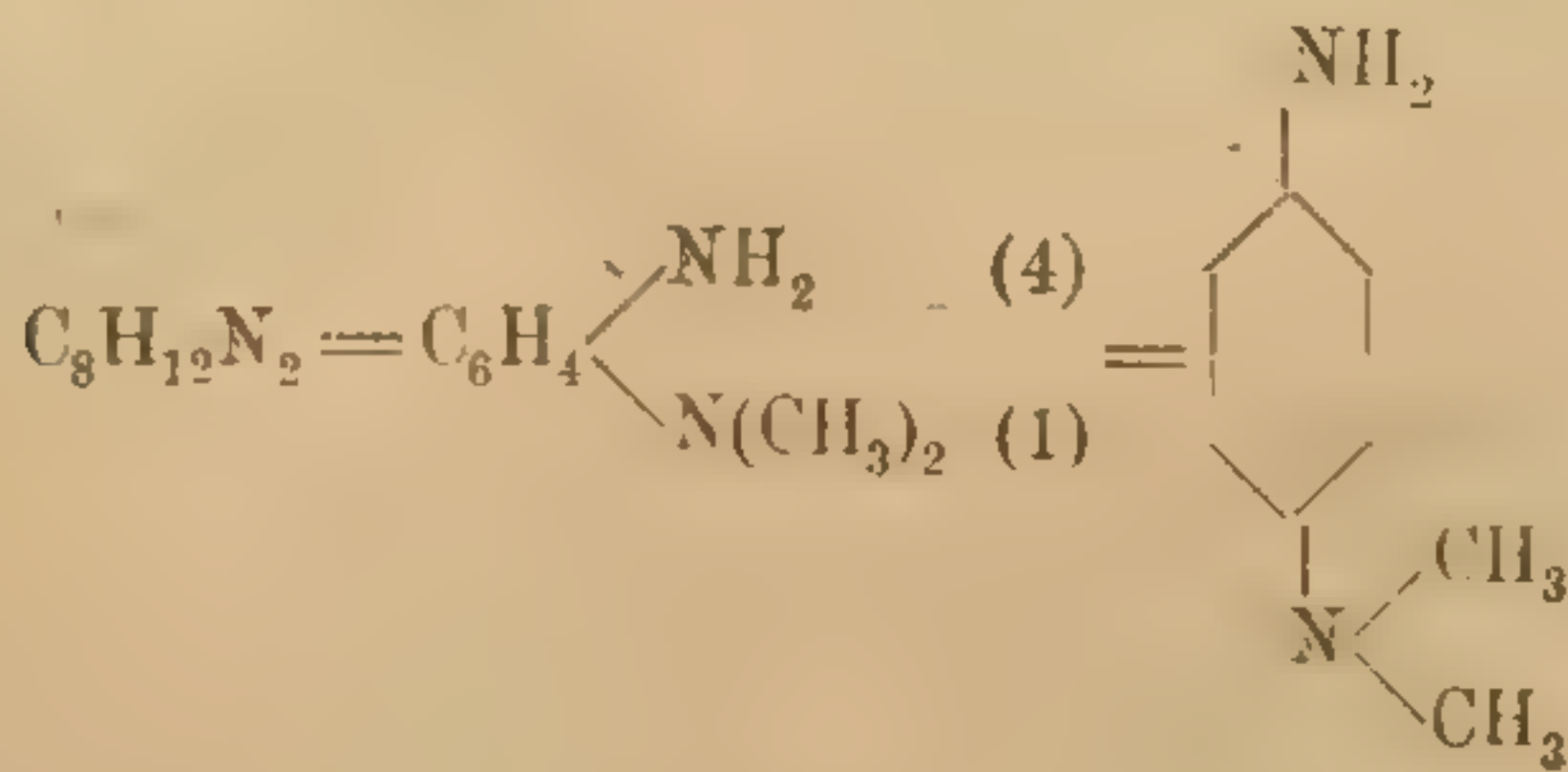
12,1 гр. диметиланилина в соляной кислоте,
едкий натр, поваренная соль.

20,9 гр. сульфаниловой кислоты растворяют в 10%-ном растворе едкого натра (4 гр. чистого едкого натра в 36 куб. см. воды); туда же прибавляют раствор 7,5 гр. 96%-ного азотистокислого натрия в 40 куб. см. воды. Смесь охлаждают и при помешивании постепенно к ней прибавляют разбавленной соляной кислоты, содержащей 3,6 гр. газообразного хлористого водорода. К полученному раствору диазобензолсульфокислоты прибавляют раствор 1,2 гр. диметиланилина в небольшом количестве соляной кислоты и сейчас же прибавляют едкого натра до щелочной реакции. Спустя короткое время выделяется гелиантин (для более полного выделения прибавляют туда поваренной соли); его отсасывают, отжимают и перекристаллизовывают из небольшого количества горячей воды.

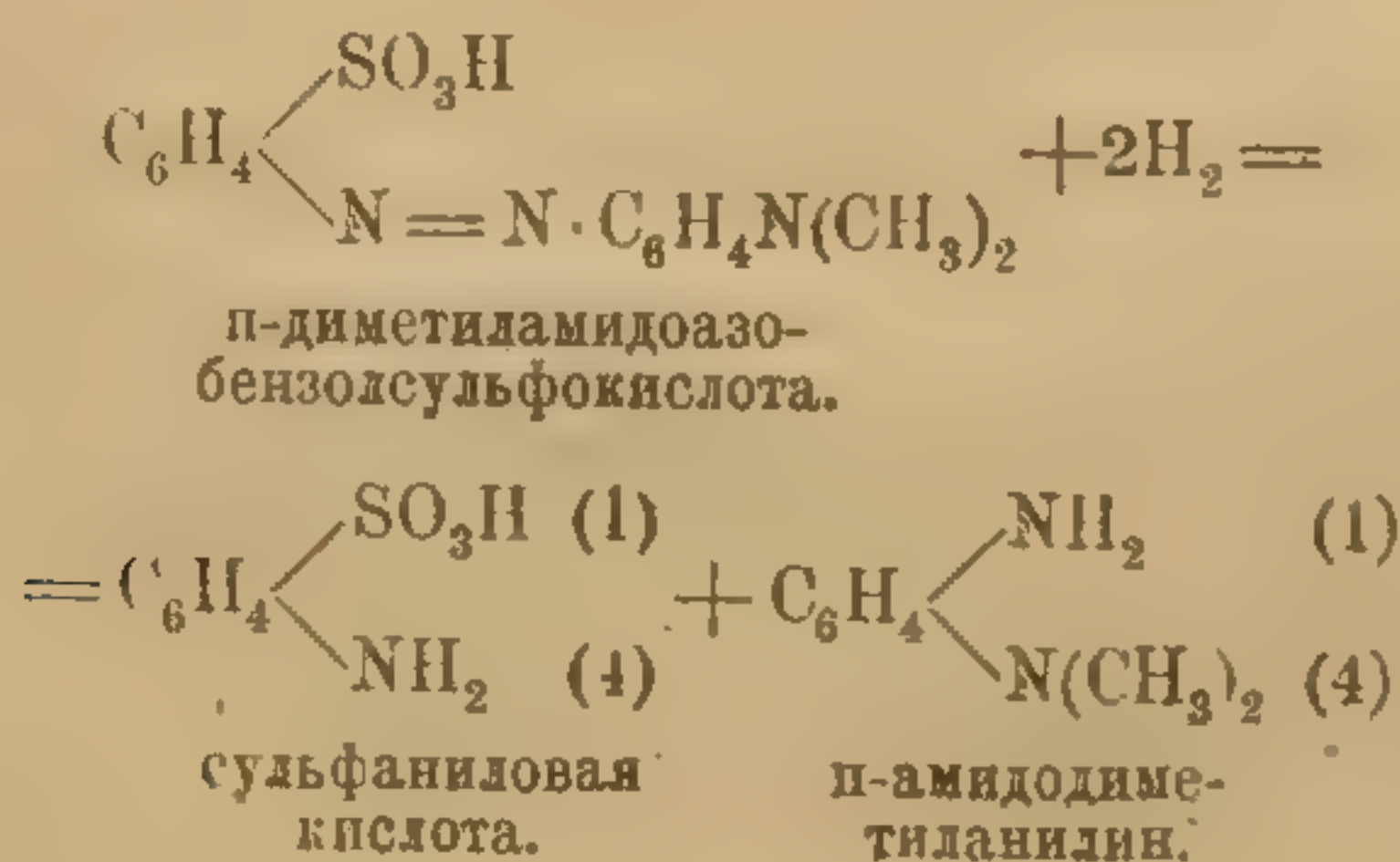
Свойства: Гелиантин представляет золотисто-желтые листочки, легко растворимые в горячей воде. При действии кислот раствор гелиантина окрашивается в красный цвет. Гелиантин под названием метилоранжа употребляется в качестве индикатора в алкалометрии.

Литература: E. Fischer: Lieb. Ann. 190, 76; Griess: Ber. 10, 528.—О применении метилоранжа в качестве индикатора и вообще об индикаторах, см. Treadwell: Lehrb. d. anal. Chemie, II т., Leipzig u. Wien, 1911 г., стр. 447 и 454.—О теории индикаторов см. ст. Jul. Stieglitz: Cbl. 1904 г., I, стр. 210 Cbl. 1918, 47 (1); Cbl. 1918, I т., стр. 48.

37. Пара-амидодиметиланилин:



Химический процесс:



Получение:

10 гр. измельченного гелиантина,
50 куб. см. воды,
20—40 куб. см. раствора сернистого аммония,
взмученные свинцовые белила.

К 10 гр. измельченного п-диметиламидоазобензолсульфокислого натрия (гелиантин) приливают 50 куб. см. воды и от 20 до 40 куб. см. (в зависимости от крепости раствора) сернистого аммония.

Реакция идет уже на холоду; при частом взбалтывании смеси восстановление продолжается около 24 часов; при нагревании же на водяной бане процесс восстановления продолжается около 10—15 минут.

Для выделения полученного п-амидодиметиланилина бесцветный раствор извлекают эфиром, эфирную вытяжку взбалтывают со взмученными в воде свинцовыми белилами для освобождения от сернистого аммония, фильтруют и к эфирному раствору осторожно прибавляют эфирный раствор крепкой серной кислоты, избегая избытка последней. При этом выделяется в виде бесцветной массы нейтральная сернокислая соль п-амидодиметиланилина. Массу отсасывают и нагревают на водяной бане с 4—5 частями абсолютного спирта до тех пор, пока она не превратится в нежные, белые иглы; их по охлаждении отсасывают, промывают спиртом, отжимают и высушивают на водяной бане.

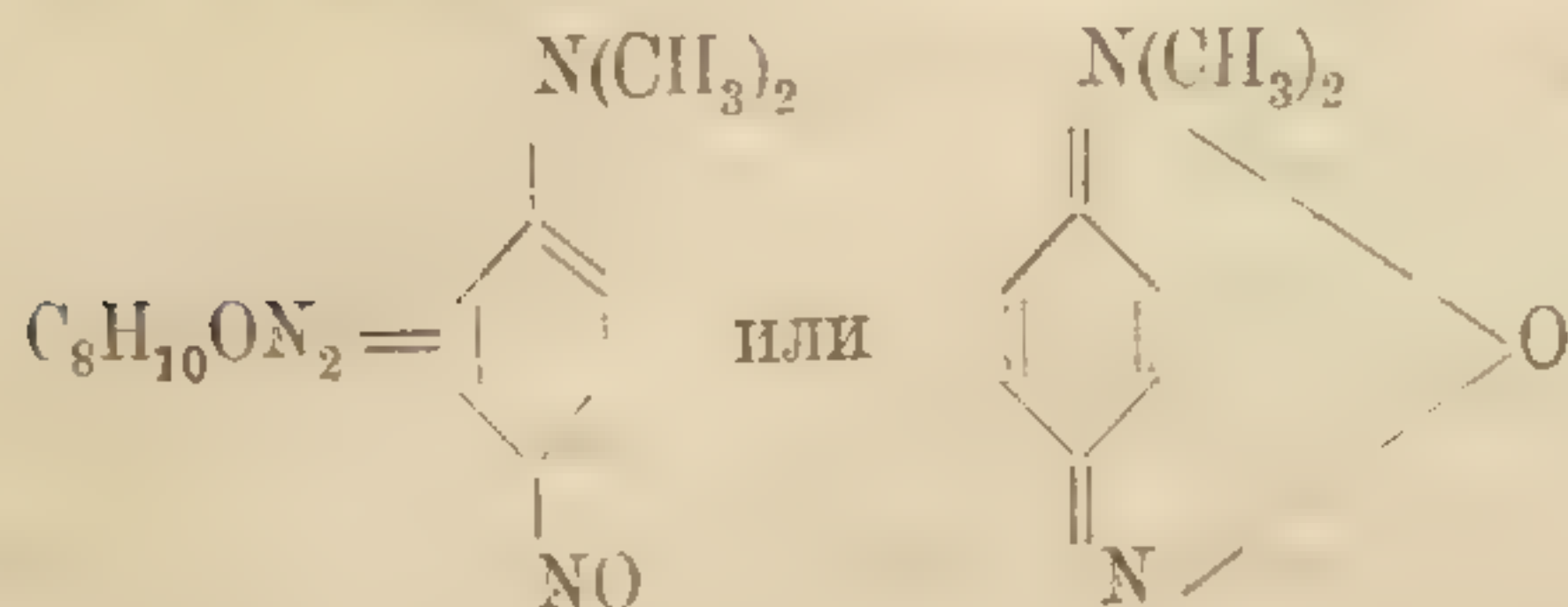
Свойства: Пара-амидодиметиланилин образует длинные, бесцветные иглы, плавящиеся при 48° , кипящие при 257° . Основание легко растворимо в холодной воде, очень легко в спирте, бензоле и хлороформе; менее растворимо в эфире, труднее — в лигронне.

Соли его в воде и спирте легко растворимы, только сернокислая соль трудно растворима в спирте.

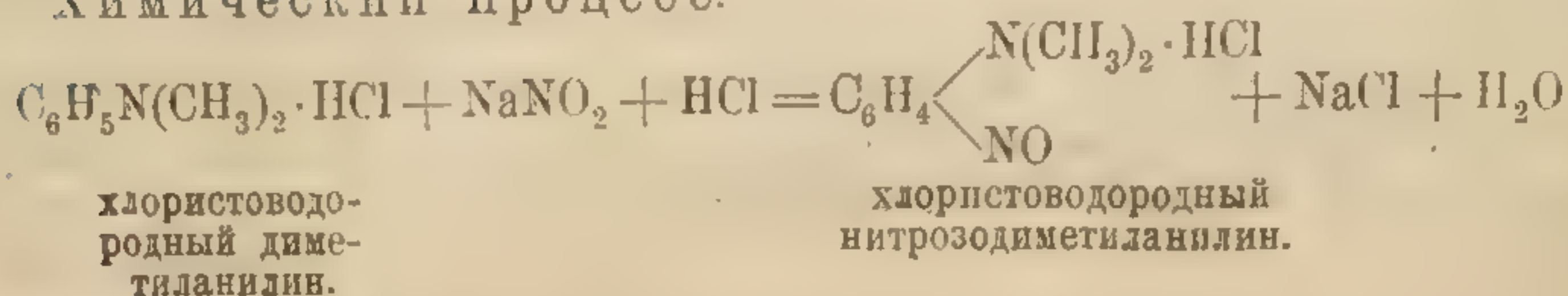
Реакция. Получение метиленовой соли. Растворяют крупинку сернокислого п-амидодиметиланилина в 30 куб. см. воды и в 1 куб. см. дымящей соляной кислоты; к раствору приливают 1 каплю сероводородной воды и небольшое количество раствора хлорного железа; при этом получается интенсивное синее окрашивание от образовавшейся метиленовой сини.

Литература: E. Fischer: Ber. 16, 2235; Witt: Ber. 21, 3468; Schraube: Ber. 8, 619; Weber: Ber. 10, 762; Würster: Ber. 12, 523, 530; Möhlau: Ber. 19, 2011.—О получении п-амидодиметиланилина из п-нитрозодиметиланилина см. книгу Erdmann'a: Anleitung zur Darstellung organisch chemischer Präparate, Stuttgart, 1894 г., стр. 445.

38. Пара-нитрозодиметиланилин:



Химический процесс:



Получение:

- 700 гр. льда,
- 200 куб. см. чистой дымящей соляной кисл. (уд. в. 1,19),
- 48 гр. диметиланилина,
- 30 гр. азотистокислого натрия,
- 100 куб. см. воды.

В толстостенный стакан помещают 700 гр. льда, вливают туда 200 куб. см. чистой дымящей соляной кислоты (уд. в. 1,19) и 48 гр. диметиланилина. Затем из капельной воронки приливают (при сильном помешивании) тонкой струей раствор 30 гр. азотистокислого натрия в 100 куб. см. воды. При этом следят, чтобы азотистая кислота не улетучивалась и чтобы в стакане все время оставалось небольшое количество льда. Через $\frac{1}{2}$ часа отсасывают (фильтр из полотна) хлористоводородный нитрозодиметиланилин, выделившийся в виде маленьких игол оранжево-желтого цвета. Его промывают 10%-ным раствором соляной кислоты, хорошо отжимают и высушивают сначала на глиняной тарелке при обыкновенной температуре, затем на водяной бане. После перекристаллизации из горячей (не кипящей) воды можно получить совершенно чистый хлористоводородный нитрозодиметиланилин.

Выход 70—72 гр. (95% теоретического количества).

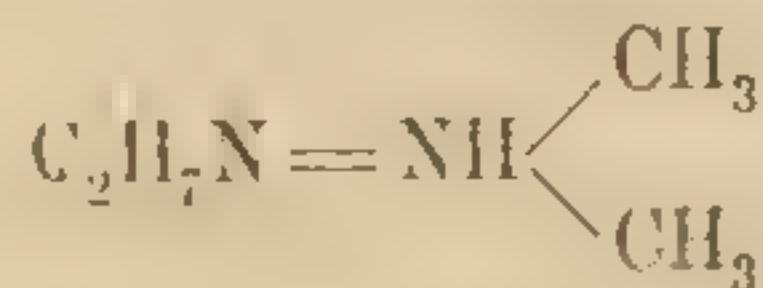
Свободное основание выделяют следующим образом: к хлористоводородному нитрозодиметиланилину прибавляют небольшое количество воды и разбавленный раствор соды. Выделившееся в виде зеленого осадка¹⁾ основание высушивают и перекристаллизовывают из четыреххлористого углерода или из смеси бензола и петролейного эфира.

¹⁾ Осадок этот можно извлечь эфиром; после удаления последнего (через песчаную массу) выкристаллизовывается основание.

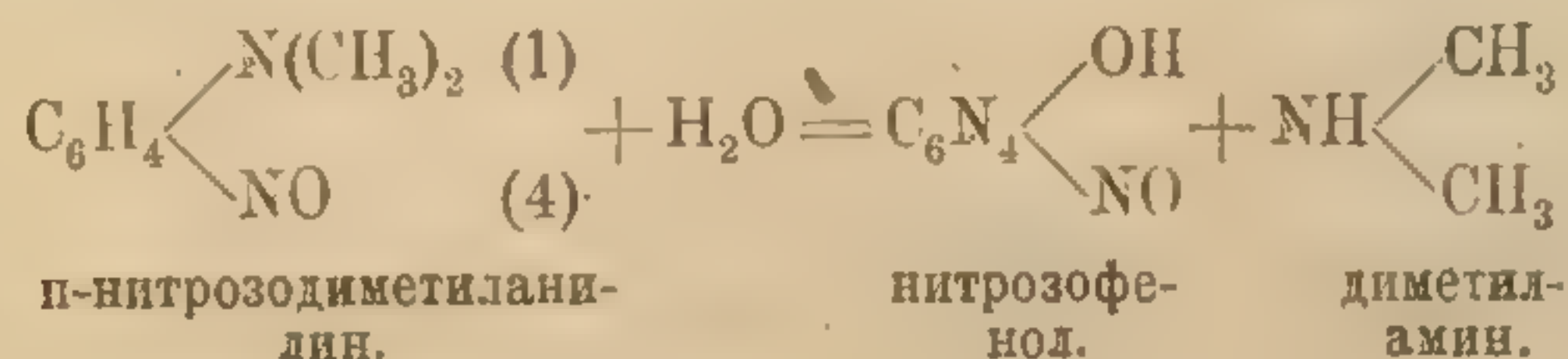
Свойства: Пара-нитрозодиметиланилин кристаллизуется из эфира в виде больших зеленых листочков с точкой плавления 85° . С кислотами он дает хорошо кристаллизующиеся соли. При кипячении с едким натром выделяется диметиламин и нитрозофенолят натрия $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \text{NO} \end{array} \right)$. Хлористоводородная соль пара-нитрозодиметиланилина образует желтые иглы, плавящиеся при 177° с разложением.

Литература: Bayer u. Caro: Ber. 1874, 7, 810, 963; Schraube: Ber. 1875, 8, 620; Würster: Ber. 1879, 12, 523; H. Erdmann: Anleitung zur Darstellung organisch chemischer Präparate, Stuttgart 1894 г., стр. 429.

39. Диметиламин:



I. Химический процесс:



Получение:

- 100 гр. едкого натра,
- 4 литра воды,
- 75 гр. хлористоводородного нитрозодиметиланилина, цинковые стружки,
- 75—100 куб. см. крепкой соляной кислоты.

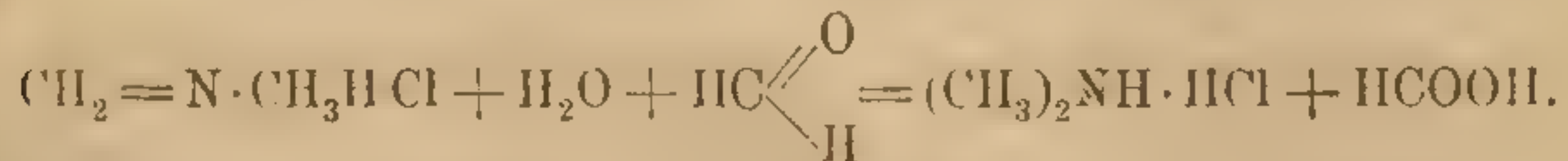
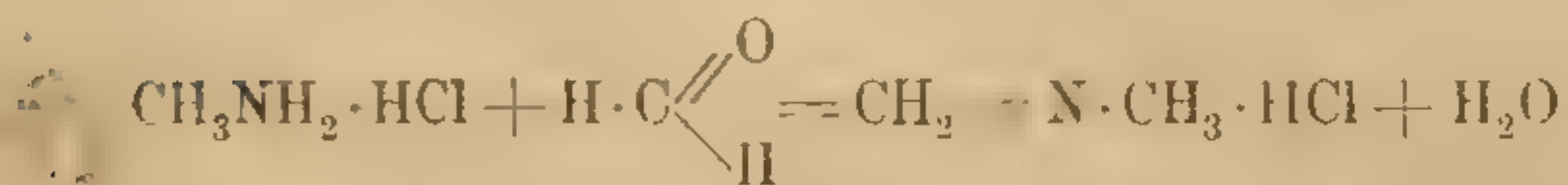
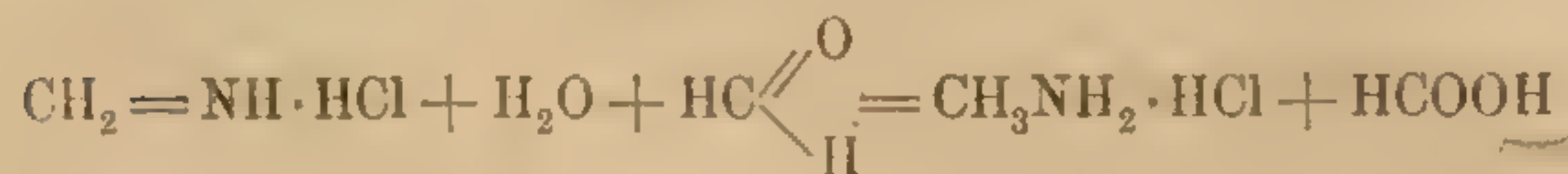
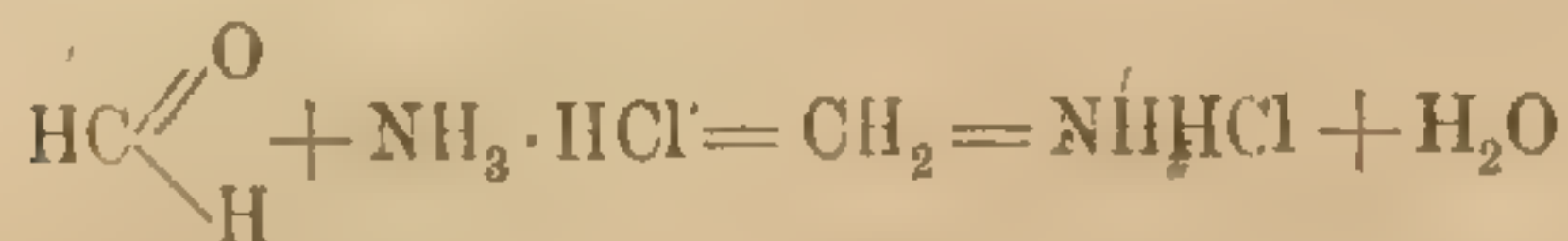
В большую колбу, емкостью в 6—7 литров, наливается раствор 100 гр. едкого натра в 4 литрах воды и нагревается почти до кипения. В горячий раствор сразу прибавляют 75 гр. хлористоводородного нитрозодиметиланилина в порошке и несколько цинковых стружек, чтобы обеспечить равномерное кипение. Колба снабжается обратным холодильником, соединенным с U-образной трубкой Пелиго, заключающей 75—100 куб. см. крепкой соляной кислоты. При кипячении раствора выделяется диметиламин, поглощаемый соляной кислотой. Когда весь диметиламин выделится¹⁾, дистиллат выпаривают досуха, после чего остается хлористоводородный диметиламин с примесью небольшого количества хлористоводородного нитрозодиметиланилина. Для окончательного очищения соль еще раз разлагают едким натром

¹⁾ Из остающегося в колбе можно получить п-нитрозофенол, см., об этом H. Erdmann: Anleitung zur Darstellung organisch chemischer Präparate, 1894 г., стр. 383.

и диметиламин опять поглощают соляной кислотой. При выпаривании солянокислого раствора выкристаллизовывается хлористоводородный диметиламин в виде белых больших листочков. Их отсасывают и промывают спиртом и эфиром. Из маточных растворов прибавлением спирта можно еще выделить некоторое количество чистой хлористоводородной соли. Выходы соли почти теоретические.

Диметиламин готовится из хлористоводородной соли следующим образом: в длинную (около 60 см.) трубку, запаивную с одного конца, помещается до половины трубки смесь соли и негашеной извести в порошке в требуемых уравнении реакции отношениях, остальное пространство засыпается известью в кусках. Трубка нагревается на печке для органического анализа, а выделяющийся свободный сухой диметиламин собирается в трубочках, помещенных в смесь снега и соли; трубочки потом запаиваются.

II. Химический процесс при получении по Е. А. Вернеру: ¹⁾.



Получение:

200 гр. хлористого аммония и 400 гр. формалина нагревают до 104°, затем операцию продолжают дальше, как описано выше для приготовления соли метиламина вплоть до отделения хлористого аммония.

По отделении хлористого аммония, к фильтрату прибавляют еще 300 гр. формалина и раствор нагревают уже до 115° и держат при этой температуре до тех пор, пока еще перегоняется жидкость. Для этого требуется 3½ часа. Продукт сгущается выпариванием при 100°, пока не появится корочка на поверхности горячей жидкости. По охлаждении выделяется осадок, состоящий из хлористого аммония (7 гр.) и хлористоводородной соли метиламина (27 гр.). Осадок отфильтровывается с отсасыванием на нуче. Маточный раствор снова нагревают

¹⁾ См. получение метиламина стр. 60.

до 120° до тех пор, пока взятая от него проба по охлаждении не застывает в полутвердую кристаллическую массу, а затем продукт оставляется на два дня стоять в не очень сильном вакууме над едким натром.

После этого он обрабатывается хлороформом, и после отгонки хлороформа выкристаллизовывается хлористоводородная соль диметиламина (122 гр.).

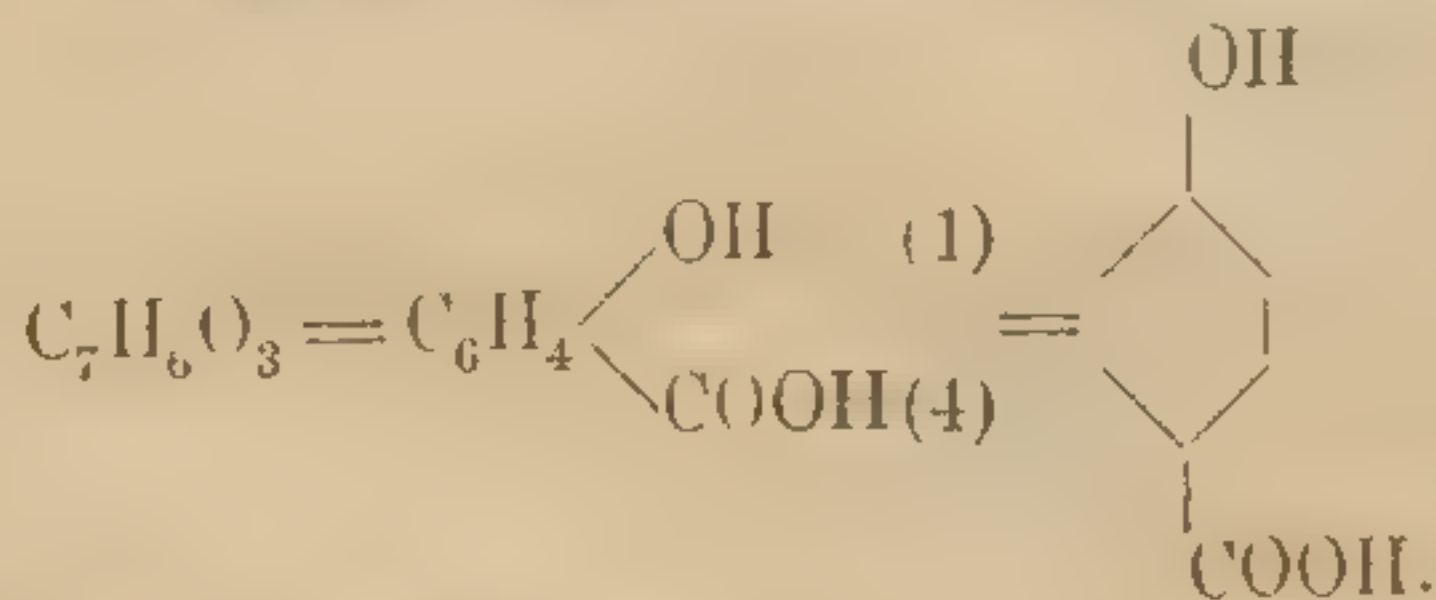
Остаток после обработки хлороформом содержит немного хлористоводородной соли триметиламина.

Свойства: Диметиламин представляет резко пахнущую, горючую жидкость, кипящую между 8° и 9°¹⁾; ув. в. ее 0,686 при -5,8°. Хлористоводородная соль его растворима в хлороформе (отличие от соли монометидамина и хлористого аммония, которые нерастворимы в хлороформе; сернокислая соль растворима в абсолютном спирте.

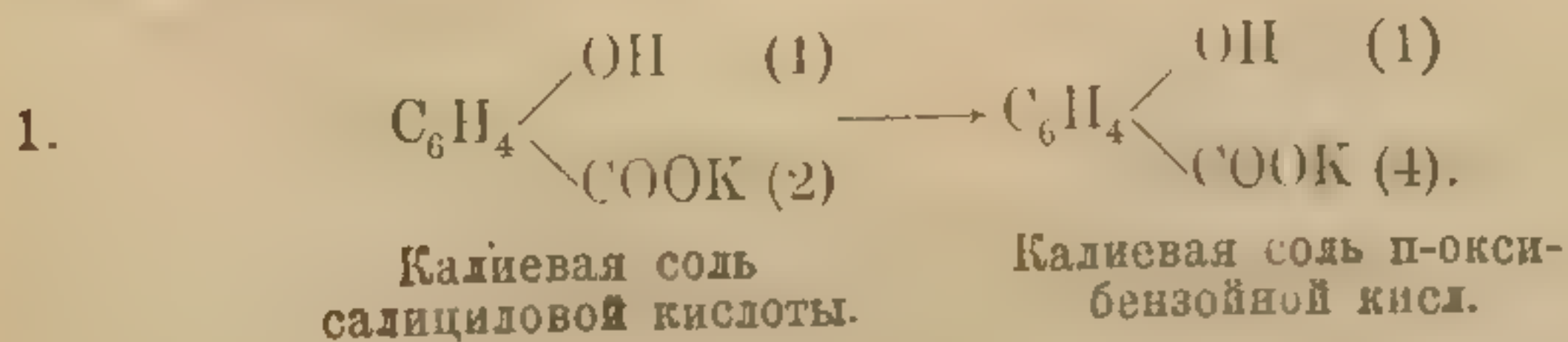
Реакции: При встряхивании диметиламина с хлорангидридом сульфобензойной кислоты и едким кали образуется диметиламид бензолсульфокислоты: $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$, нерастворимый в щелочи и плавящийся при 47°—48°.

Литература²⁾: Hoffmann: Jabr. 1862, 329; Bayer u. Caro: Ber. 1874, 7, 934; Hoffmann: Ber. 1889, 22, 701; Hinsberg: Ber. 1890, 23, 2462; Romlurgh: Rec. Pays. Bas., 1884, 3, 8; Б. Н. Меншуткин: Ж. Р. Х. О. 1898, XXX, 245; Norris and Laws: Am. Chem. J. 20, 54.

40. Пара-оксибензойная кислота:



Химический процесс³⁾.

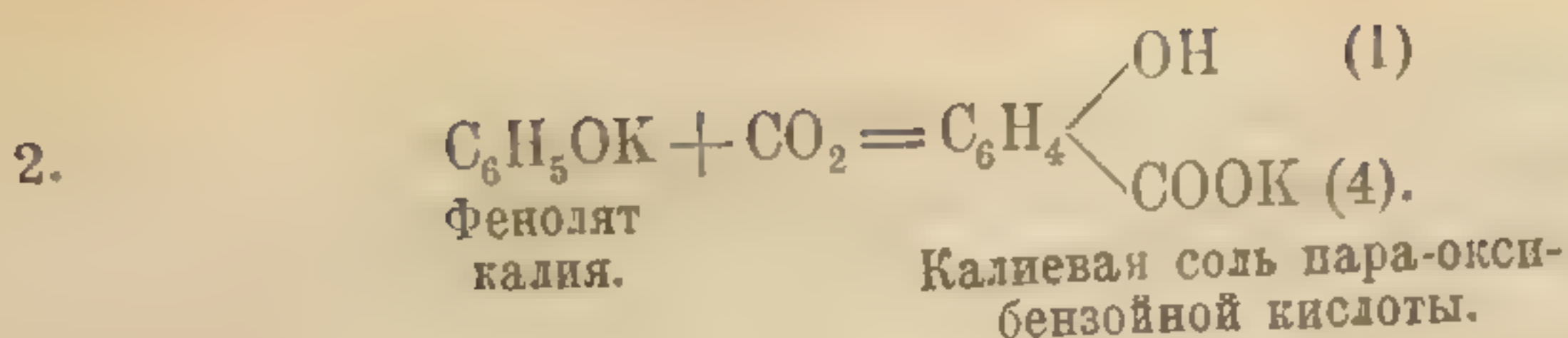


при нагревании в автоклаве при 180°—200°.

¹⁾ По указанию Б. Н. Меншуткина, т. к. его 7,2°; см. Ж. Р. Х. О. (1898 г.), т. XXX, стр. 245.

²⁾ См. литературу при метиламине стр. 62.

³⁾ Процесс этот отличается от процесса получения салициловой кислоты по способу Кольбе только тем, что вместо фенолята натрия применяют фенолят калия.



Получение:

Нагревают в автоклаве при 180°—210°.

I. Сухой салициловокислый калий (или основной салицилово-кислый калий: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OK} \\ \text{COOK} \end{matrix}$) или

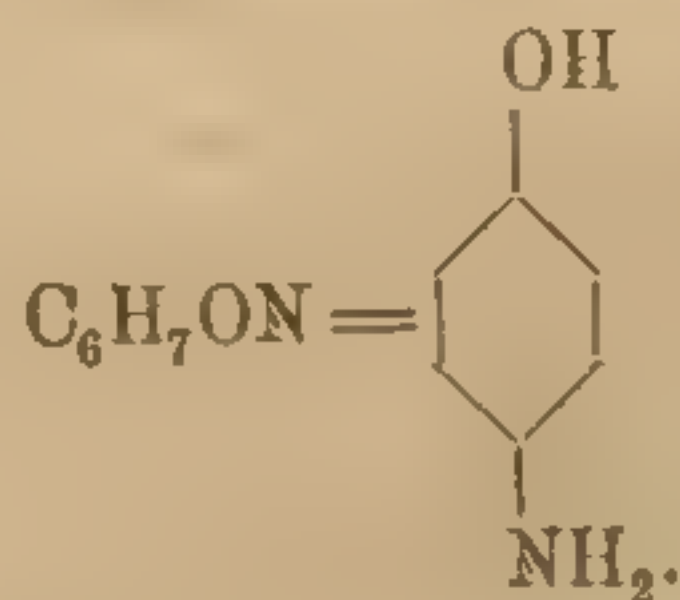
II. Сухой фенолят калия, в который вводят угольную кислоту до тех пор, пока она не перестанет поглощаться¹⁾.

Полученную (по I и II способу) калиевую соль п-оксибензойной кислоты растворяют в воде; раствор окисляют минеральной кислотой и выделившуюся п-оксибензойную кислоту перекристаллизовывают из воды.

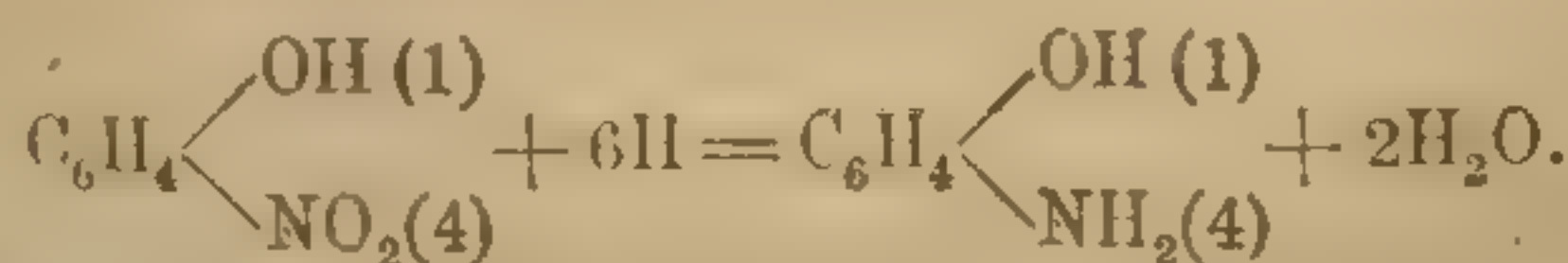
Свойства: Пара-оксибензойная кислота кристаллизуется с одной молекулой кристаллизационной воды в виде маленьких призм, теряющих воду при 100° и плавящихся при 210°; 1 ч. п-оксибензойной кислоты растворяется в 200 ч. воды при 21°; в хлороформе она мало растворима (в отличие от салициловой кислоты). С хлорным железом п-оксибензойная кислота дает желтый аморфный осадок. Хлористая сера переводит ее в хлор-п-оксибензойную кислоту; последняя при нагревании с едким натром дает пирокатехин.

Литература: D. R. P. 48356; Frl., II т.; G. Schultz: Die Chemie des Steinkohlentheers, Braunschweig, 1900 г., стр. 287.

41. Пара-амидофенол:



Химический процесс:



Получение:

п-нитрофенол,
цинковая пыль.

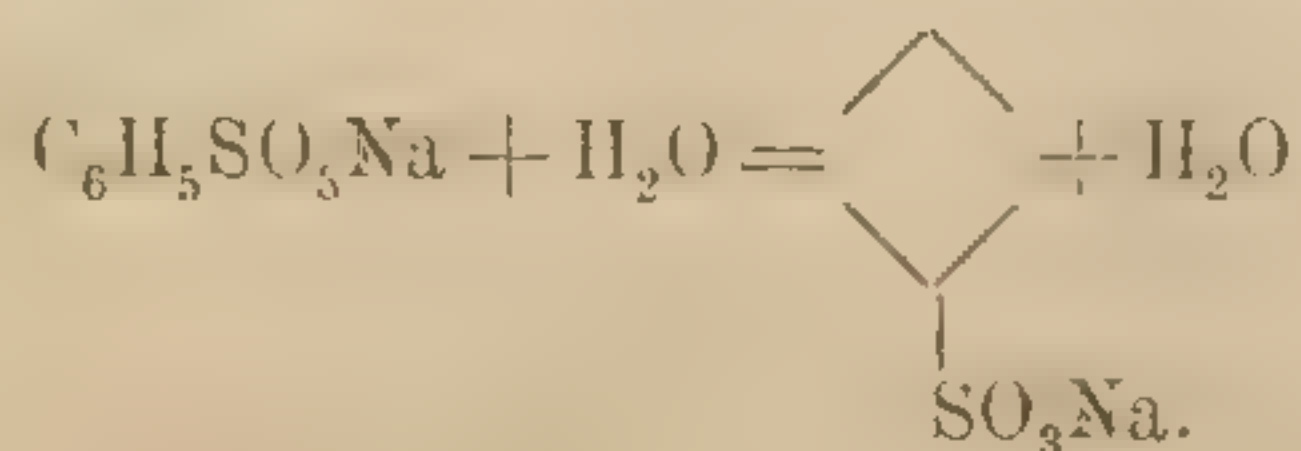
¹⁾ Реакцию ведут так же, как описано при получении салициловой кислоты.

К водному раствору п-нитрофенола, помещенному в колбу с обратным холодильником, прибавляют (при кипячении) цинковой пыли¹⁾ до тех пор, пока раствор не обесцветится, после чего его горячим отфильтровывают. По охлаждении из фильтрата выделяются листочки п-амидофенола.

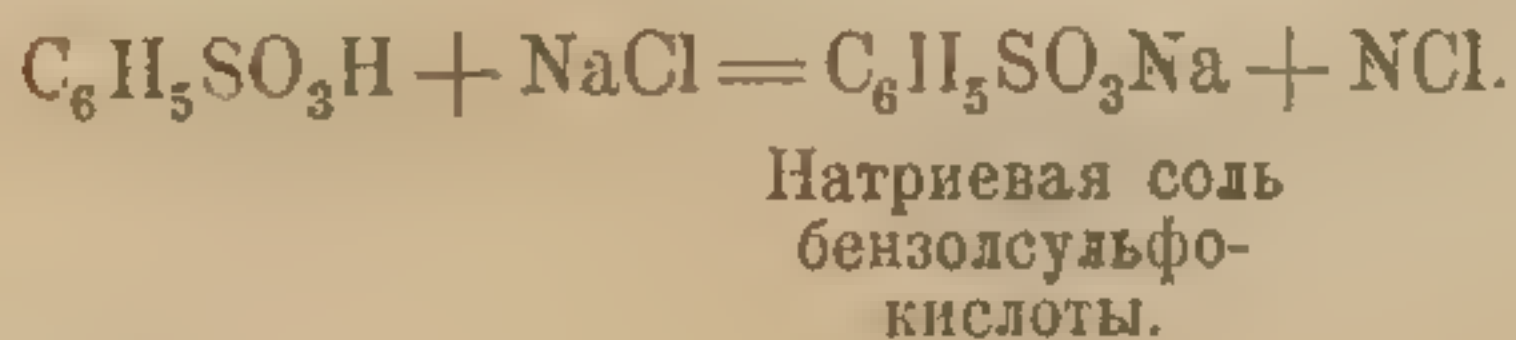
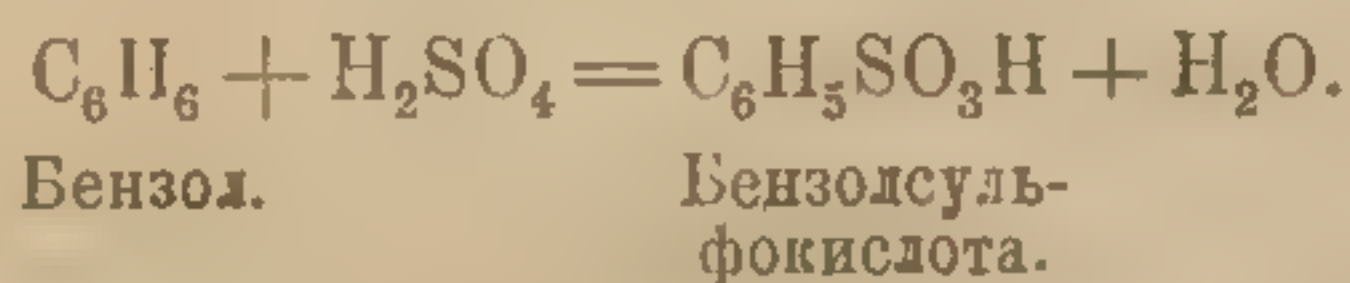
Свойства: п-амидофенол плавится при 184° (с разложением); он быстро окрашивается, в особенности в щелочном растворе, в коричневый цвет. Растворим в 90 ч. воды (при 0°) и в 22 ч. абсолютного спирта (при 0°).

Литература: Bamberger: Ber. 28 (1895), 251.—О восстановлении железными опилками с уксусной кислотой см. Fritsche: Lieb. Ann. 110, 166.—О получении п-амидофенола путем электролитического восстановления нитробензола см. ст. Gattermann'a: Ber. 26, 2810; см. также книгу: Elbs'a: Elektrochemische Präparate.

42. Натриевая соль бензолсульфо-кислоты:



Химический процесс:



Получение:

100 гр. бензола,
350 гр. абсолютной серной кислоты (моногидрата),
насыщенный на холоду раствор поваренной соли.

В круглодонную колбу с узким горлышком, емкостью в 1/2 литра, помещают 350 гр. 100%-ной серной кислоты²⁾; колбу соединяют посредством форштосса с обратным холодильником и ставят на водяную баню. Из капельной воронки с изогнутой трубкой приливают по

¹⁾ Восстановление Zn-пылью идет значительно лучше, если к раствору добавить небольшое количество хлористого кальция (частное сообщение О. Ю. Магидсона).

²⁾ Можно сульфирование бензола вести с обыкновенной серной кислотой креп. 65,5° Вё. В этом случае реакция идет вдвое дольше: 4—5 час. (частное сообщение О. Ю. Магидсона).

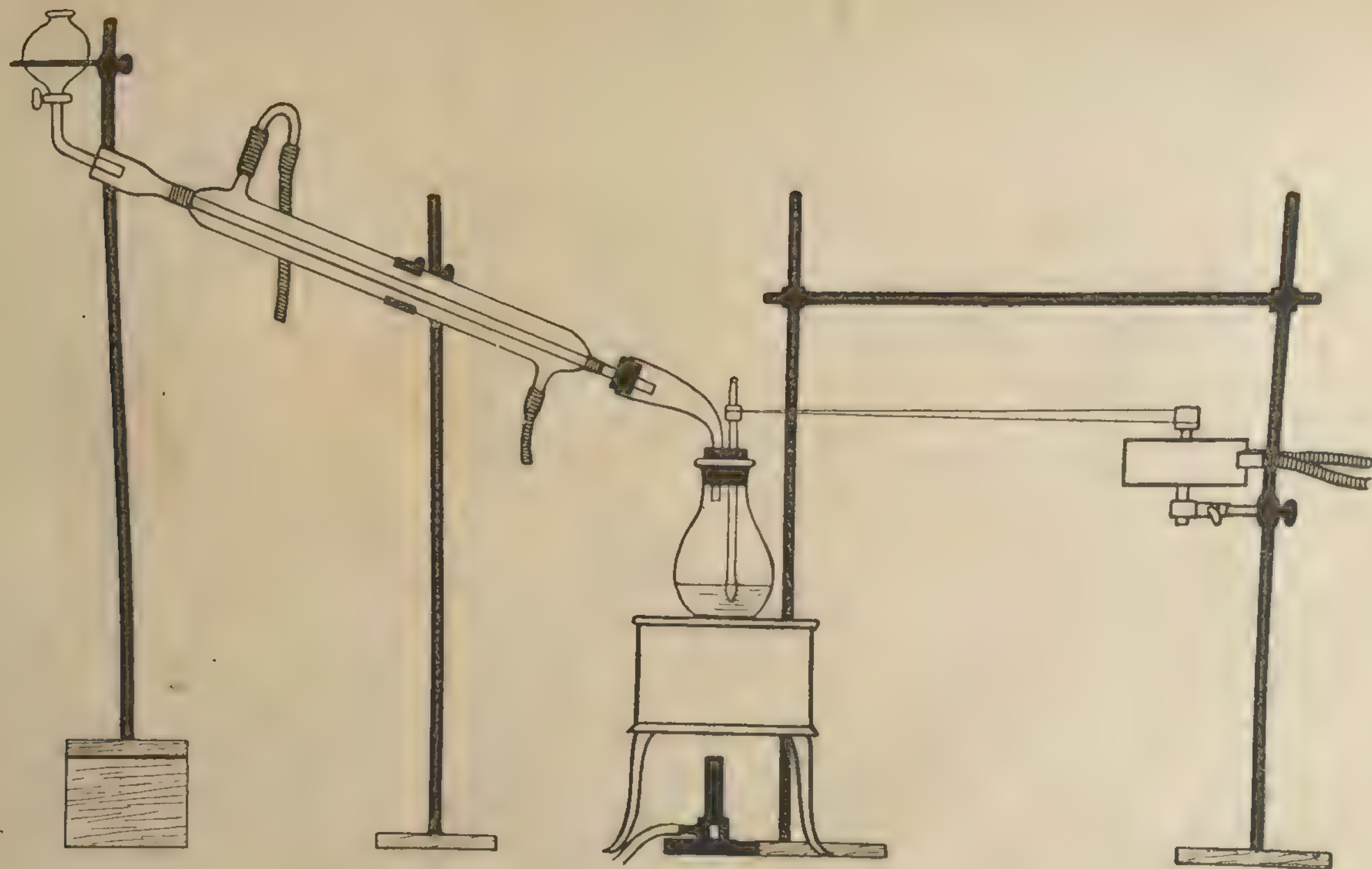


Рис. 50.

Получение:

32 гр. сырой натриевой соли бензолсульфокислоты,
45 гр. пятихлористого фосфора.

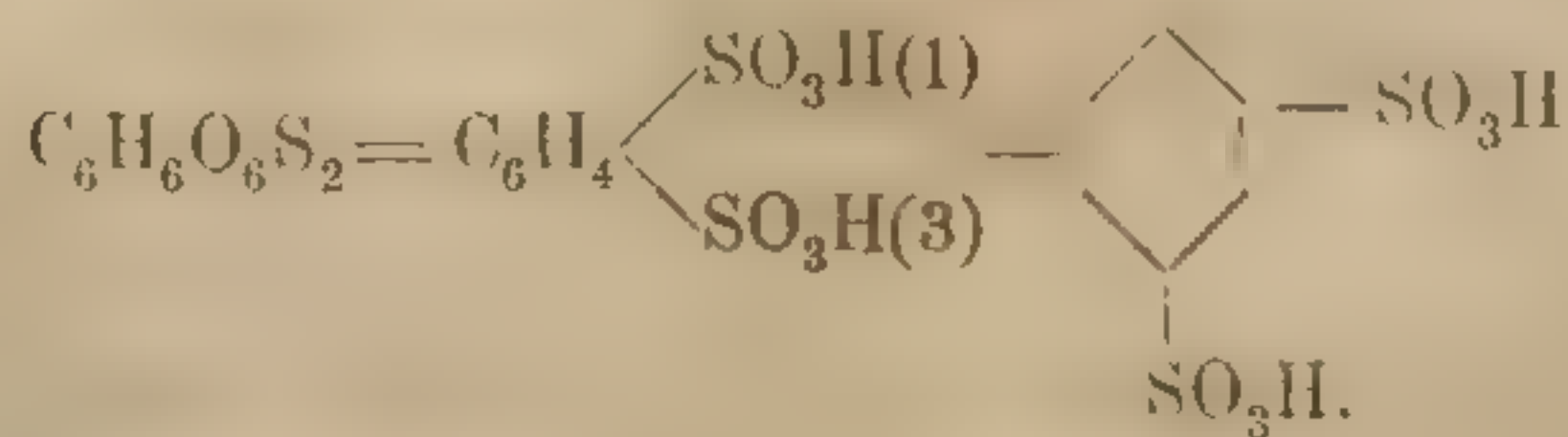
32 гр. измельченной и высушенной при 120° сырой натриевой соли бензолсульфокислоты нагревают в колбе с обратным холодильником с 50—60 куб. см. эфира для удаления дифенилсульфона¹⁾. Затем отфильтровывают теплый эфирный раствор, содержащий дифенилсульфон²⁾, осадок промывают эфиром и высушивают на водяной бане. Очищенную, таким образом, соль³⁾ вносят в сухую круглодонную колбочку и туда же прибавляют (под тягой) 45 гр. измельченного пятихлористого фосфора. Колбу соединяют с обратным холодильником⁴⁾ и нагревают на водяной бане в течение 1 1/2 часа. Полученную жидкую массу охлаждают и вливают небольшими порциями (под тягой) в сосуд, содержащий 1 1/2 литра холодной воды. Смесь оставляют стоять на несколько часов, часто помешивая, для полного разложения хлористых соединений фосфора. Выделившийся в виде масла хлорагидрид бензолсульфокислоты взбалтывают с эфиром в делительной воронке, отделяют эфирную вытяжку и сушат ее хлористым кальцием. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток очищают перегонкой под уменьшенным давлением.

Свойства: Хлорагидрид бензолсульфокислоты представляет бесцветное масло неприятного запаха. Он затвердевает при 0°, образуя большие кристаллы, плавящиеся при 14,5°. Кипит при обыкновенном давлении (с разложением) при 246°—247°; при 10 мм. давления он, не разлагаясь, перегоняется при 120°. Уд. в. его 1,378 при 23°.

Он не растворяется в воде и водой почти вовсе не разлагается на холоду и только при кипячении вода медленно переводит его в кислоту. Легко растворим в спирте.

Литература: Gerhardt, Chiozza: Lieb. Ann. (1853), 87, 299; Bourgeois: Rec. Pays. Bas. (1899) 18, 432.

44. Бензол-мета-дисульфокислота:



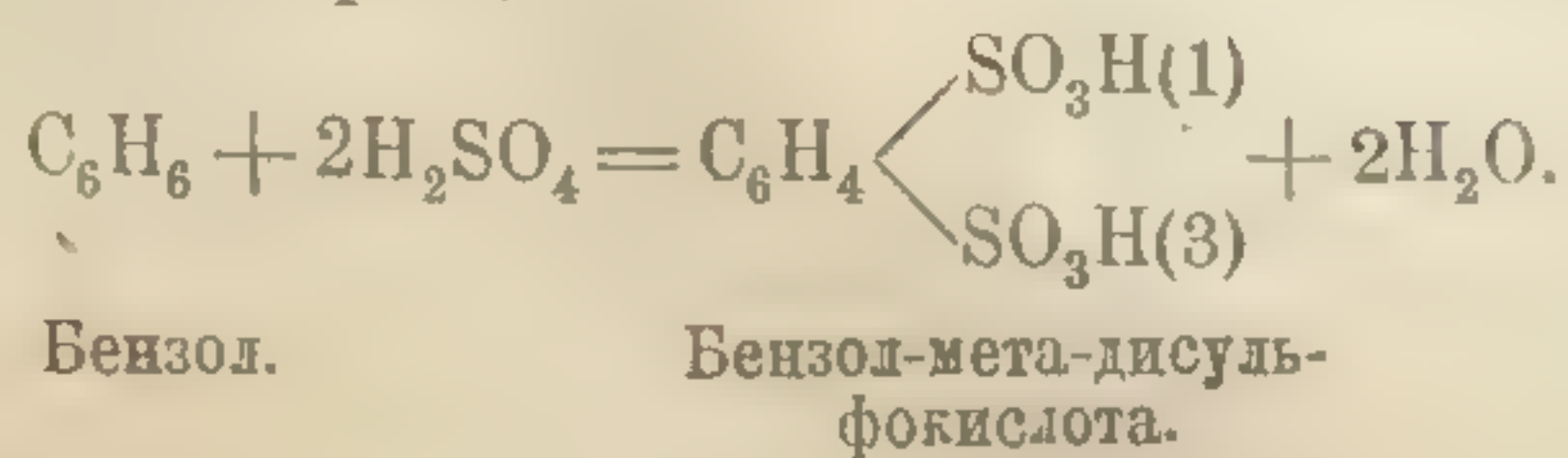
¹⁾ См. стр. 100.

²⁾ Из раствора можно получить дифенилсульфон; для этого эфир отгоняют, а остаток перекристаллизовывают из горячего разбавленного спирта. Точка плавления — 129°.

³⁾ Можно также исходить из соли (30 гр.), перекристаллизованной из спирта и высушенной при 120°.

⁴⁾ Весь аппарат помещают под тягой.

Химический процесс:



Получение:

200 куб. см. бензола,
200 + 400 куб. см. дымящей серной кислоты.

В реторту наливают 200 куб. см. бензола и 200 куб. см. дымящей серной кислоты; к раствору прибавляют равный объем такой же серной кислоты и все это нагревают (реторту ставят таким образом, чтобы шейка ее была направлена кверху) в течение 2—3 часов настолько сильно, чтобы реторта наполнилась белыми парами, но чтобы последние не улетучивались.

По окончании нагревания смесь охлаждают, полученную темно-окрашенную густую массу растворяют в воде, нейтрализуют известковым молоком и отфильтровывают (через полотно¹⁾) кальциевую соль бензолметадисульфокислоты. Если фильтрат сильно окрашен в темный цвет, то его обесцвечивают следующим образом: небольшую его часть, после осаждения кальция серной кислотой, кипятят с углекислым свинцом; полученный раствор свинцовой соли бензолметадисульфокислоты присоединяют к оставшейся части раствора кальциевой соли и затем через смесь растворов солей пропускают сероводород; при этом оседает сернокислый свинец, увлекающий с собою все вещества, окрашивающие раствор в темный цвет. Тогда жидкость отфильтровывают от сернокислого свинца и к почти бесцветному фильтрату прибавляют требуемое количество раствора углекислого калия (для получения К-соли) или натрия (для получения Na-соли), избегая избытка их; выделившийся углекислый кальций отфильтровывают, а фильтрат сгущают выпариванием; при этом выделяются красивые кристаллы калиевой или натриевой соли бензолметадисульфокислоты. После перекристаллизовки кристаллы содержат только небольшую примесь соли бензол-моно-сульфокислоты, а иногда и следы соли бензол-пара-дисульфокислоты. Для получения абсолютно чистой бензол-метадисульфокислоты поступают следующим образом: из хорошо высушенной соли получают (с пятихлористым фосфором) в чистом виде хлорагидрид с т. пл. 63°²⁾ и разлагают его нагреванием с водой при 130°—140°.

Свойства: Бензол-мета-дисульфокислота кристаллизуется с 2½ молекулами кристаллизационной воды. Средняя калиевая соль содер-

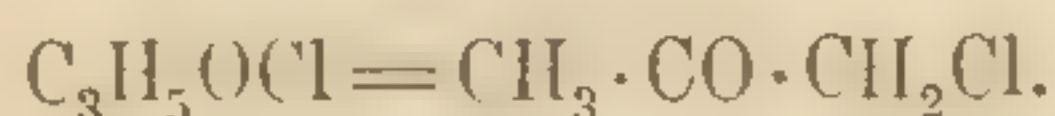
¹⁾ См. стр. 21.

²⁾ Для этого хлорагидрид перекристаллизовывают из эфира.

жит 1 или $1\frac{1}{2}$ мол. кристаллической воды; средняя натриевая соль кристаллизуется с 4 мол. воды.

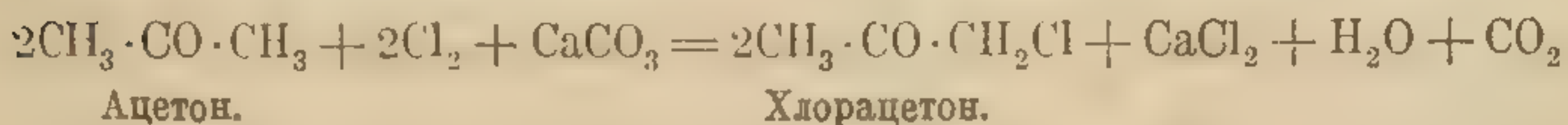
Литература: Heinzelmann: Lieb. Ann. 188 (1877) 159; L. Vanino: Handbuch der präparativen Chemie, II т., 1914 г., стр. 610.

45. Хлорацетон:



Хлорпропанон,
моноклорацетон.

Химический процесс:



Ацетон.

Хлорацетон.

Получение:

500 гр. ацетона,

125 гр. мрамора,

315 куб. см. воды.

В вульфову склянку с четырьмя тубусами вносят 125 гр. мрамора и вливают 500 гр. ацетона с.т. к. 56° — 58° . Через первый тубус проходит трубка, соединенная с аппаратом для получения хлора; во второй тубус вставлен термометр, в третий — капельная воронка, а в четвертый — форштосс, соединенный с обратным холодильником. Вульфову склянку ставят в сосуд, через который все время протекает холодная вода. Когда аппарат налажен, вводят умеренный ток хлора, а через капельную воронку очень медленно приливают 315 куб. см. воды; при этом температура не должна подниматься выше 30° и падать ниже 10° . Хлорирование¹⁾ прекращают, когда в склянке остается небольшое количество мрамора. Тогда продукт реакции оставляют стоять (при 40°) на несколько часов до прекращения выделения угольной кислоты, после чего жидкость, состоящую из двух слоев, сливают от неизменившегося мрамора в делительную воронку. Верхний слой, содержащий монохлорацетон и взятый избыток ацетона, отделяют от нижнего, состоящего, главным образом, из крепкого раствора хлористого кальция и небольшого количества монохлорацетона и непрореагировавшего ацетона. Верхний слой высушивают хлористым кальцием и подвергают дробной перегонке. Собирая фракцию, кипящую при 118° — 120° , получают довольно чистый монохлорацетон. Вышекипящая фракция содержит смесь, состоящую из моно- и дихлорацетона.

⁴⁾ Во время хлорирования надо следить, чтобы в склянке были куски мрамора.

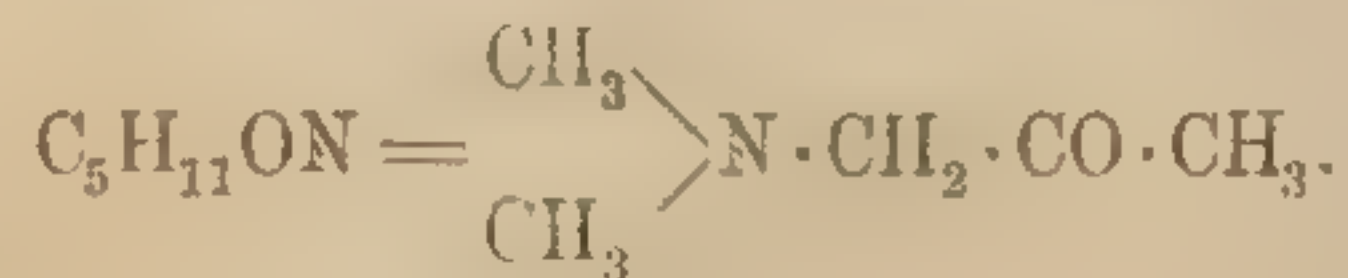
Прибавление мрамора имеет целью устранить вредное действие выделяющейся в реакции соляной кислоты, вызывающей реакцию конденсации ацетона.

Воду ¹⁾ не следует прибавлять в один прием, так как тогда хлор поглотится ею (в особенности при сильном охлаждении), уксусная же кислота вначале не будет выделяться, и лишь после некоторого стояния внезапно начнется очень бурная реакция. Если бы из капельной воронки сразу было прилито слишком большое количество воды, что можно заметить по желтому окрашиванию жидкости, то в таком случае поднимают температуру смеси ²⁾ до 25°, пока она не обесцветится. Продолжая дальнейшее хлорирование, температуру смеси опять понижают и держат ее между 10° и 30°.

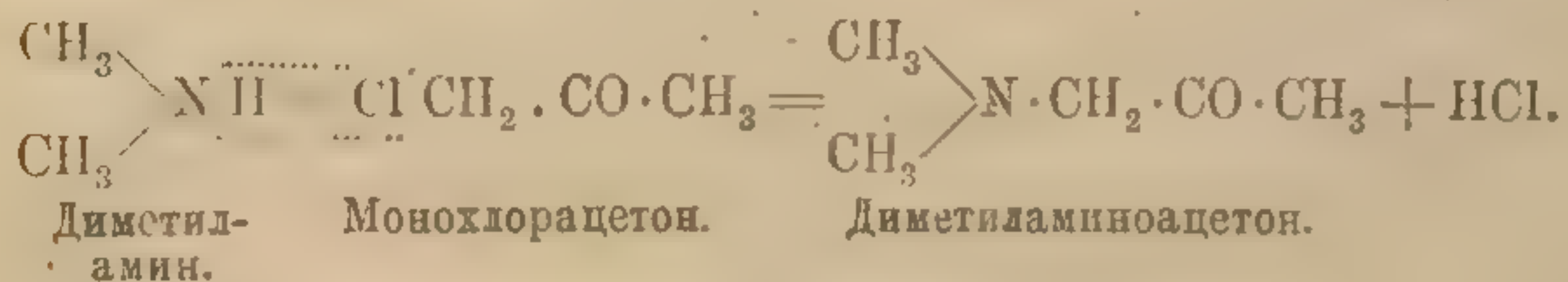
Свойства: Монохлорацетон представляет бесцветную жидкость очень острого запаха, вызывающего слезы. Точка кипения его 119°; уд. в. 1,154 при 15°.

Литература: Riche: Lieb. Ann. (1859), 122, 321; Linnemann: Lieb. Ann. (1865), 134, 171, (1866), 138, 122; Henry: Ber. (1872), 5, 190; Mulder: Ber. (1872), 5, 1010; Bagbaglia: Ber. (1873), 6, 320; Fritsch: DRP. 69033; Fritsch: Lieb. Ann. (1894), 279, 313.

46. Диметиламиноацетон:



Химический процесс:



Получение:

30%-ный водный раствор диметиламина, монохлорацетон.

К 30%-му водному раствору диметиламина прибавляют (небольшими порциями) монохлорацетон до тех пор, пока острый запах последнего не исчезнет. Смесь при этом сильно саморазогревается и окрашивается в коричневатый цвет. Образовавшийся диметиламиноацетон перегоняют с водяным паром; отгон нейтрализуют соляной кислотой, сгущают на водяной бане и взбалтывают несколько раз с эфиром для удаления смолистых побочных продуктов. Затем при-

¹⁾ Она растворяет выделившийся хлористый кальций.

²⁾ Для этого в сосуде перестают пропускать ток холодной воды.

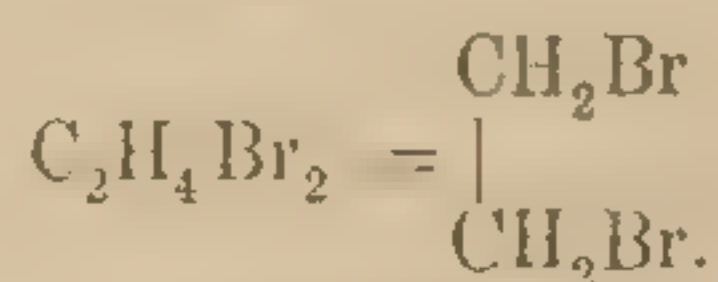
бавляют к водному раствору равное количество эфира и приливают по каплям избыток крепкого раствора едкого натра¹⁾. Отделив эфирный слой, водный раствор еще несколько раз взбалтывают с эфиром. Все вытяжки соединяют вместе и отгоняют эфир приблизительно до половины первоначального объема и затем высушивают (в течение 24 часов) углекислым калием. После отгонки эфира на водяной бане перегоняют остаток, собирая часть, кипящую при 123°.

Хлористоводородная соль диметиламиноацетона получается при пропускании сухого газообразного хлористого водорода в абсолютно-эфирный раствор основания.

Свойства: Диметиламиноацетон (свежеперегнанный) представляет бесцветную жидкость с т. к. 123°. Он смешивается во всех пропорциях с водой, спиртом, эфиром. Хлороплатинат его плавится (с разложением) при 145°—146°. Оксим $[(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C : (N \cdot OH)CH_3]$ легко растворим в воде, эфире и спирте, легче—в бензоле и петролейном эфире; т. пл.—99°.

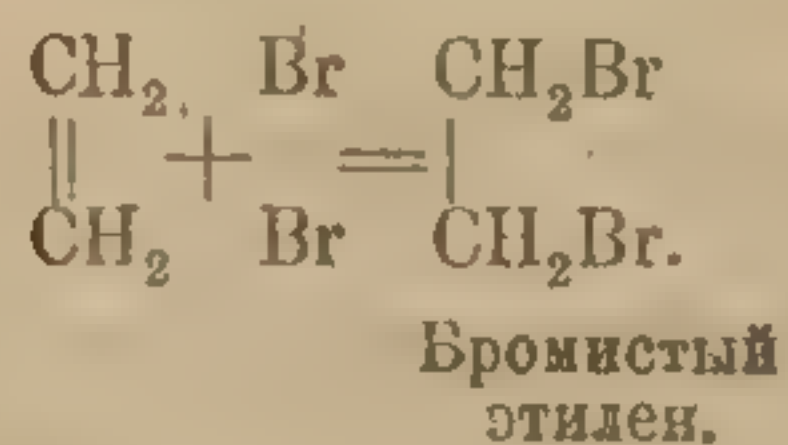
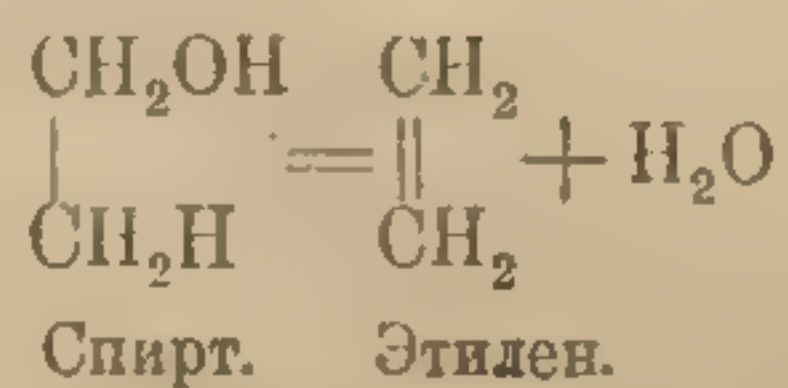
Литература: Stoermer и O. Dziniski: Ber. 28, 2223.

47. Бромистый этилен:



1. 2-дибромэтан.

Химический процесс:



Получение:

- 100 гр. этилового спирта,
- 180 » брома,
- 12 » глинозема.

При получении бромистого этилена, по Ипатьеву, применяют аппарат, изображенный на рис. 51, состоящий из следующих частей:

¹⁾ См. стр. 15, примеч. 5.

1) вюрцевская колба (а), соединенная с капельной воронкой (b) ¹⁾; в колбу наливают 100 гр. этилового спирта;

2) тугоплавкая трубка (с), соединенная с вюрцевской колбой. Трубку наполняют 12 гр. глинозема и помещают в печке для органического анализа ²⁾;

3) трехгорлая вульфова склянка (d), в которую налита чистая вода; в средний тубус вставлена предохранительная трубка (k);

4) двугорлая вульфова склянка (e), в которую налит раствор едкого натра;

5 и 6) 2 склянки Дрекслея (f и g); в каждой из них находится по 90 гр. брома ³⁾ (= 30 куб. см.), сверху которого налит слой воды в 1 см. для того, чтобы помешать испарению брома. Склянки помещают в толстостенные сосуды, наполненные холодной водой для охлаждения брома, так как во время поглощения им этилена выделяется тепло;

7) эрленмейеровская колба (h) (см. ниже);

8) тубулированная склянка-сосалка (i); в ней налит раствор едкого натра для поглощения испарившегося брома; на случай обратного перетягивания жидкости между склянкой (i) и склянкой Дрекслея помещают предохранительную колбочку ⁴⁾.

Все части аппарата плотно соединяются при помощи пробок и каучуковых трубок. После того, как аппарат налажен, нагревают тугоплавкую трубку и, когда температура достигнет 380° , начинают медленно перегонять спирт,

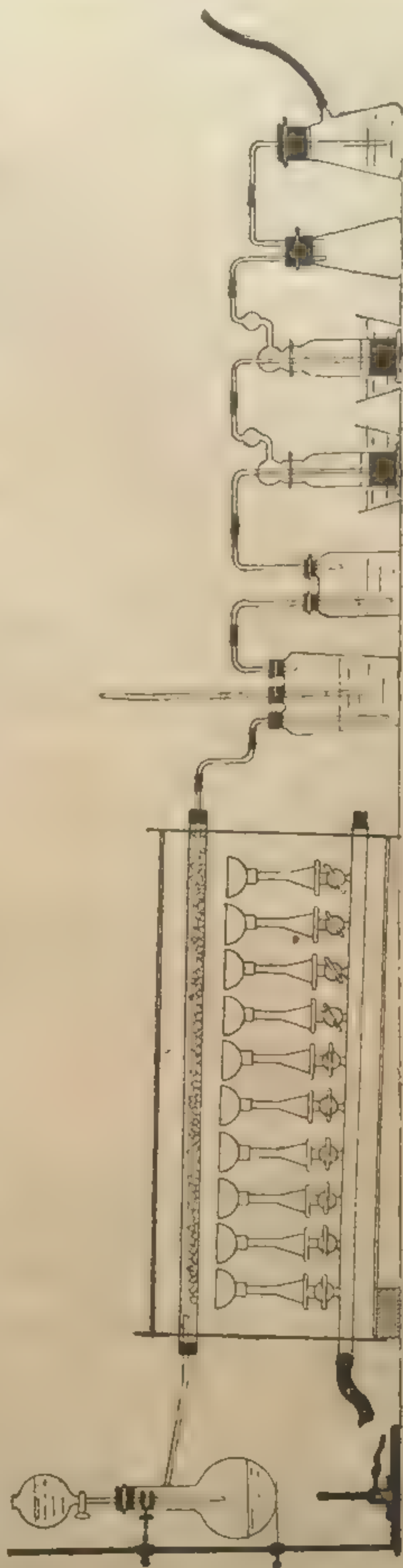


Рис. 51.

¹⁾ Для добавления свежего спирта.

²⁾ Тугоплавкую трубку лучше всего поместить в железную муфту, обложенную внутри асбестом; в муфте находится отверстие для термометра.

³⁾ Взвешивание производится под тягой.

⁴⁾ Для этого лучше, чтобы вводная трубка в склянке (i) находилась над уровнем жидкости.

1) бюрцевская колба (a), соединенная с капельной воронкой (b) ¹⁾; в колбу наливают 100 гр. этилового спирта;

2) тугоплавкая трубка (c), соединенная с бюрцевской колбой. Трубку наполняют 12 гр. глинозема и помещают в печь для органического анализа ²⁾;

3) трехгорлая вульфова склянка (d), в которую налита чистая вода; в средний тубус вставлена предохранительная трубка (k);

4) двугорлая вульфова склянка (e), в которую налит раствор едкого натра;

5 и 6) 2 склянки Дрекселя (f и g); в каждой из них находится по 90 гр. брома ³⁾ (= 30 куб. см.), сверху которого налит слой воды в 1 см. для того, чтобы помешать испарению брома. Склянки помещают в толстостенные сосуды, наполненные холодной водой для охлаждения брома, так как во время поглощения им этилена выделяется тепло;

7) эргенмейеровская колба (h) (см. ниже);

8) тугуплированная склянка-сосалка (i); в ней налит раствор едкого натра для поглощения испарившегося брома; на случай обратного перетягивания жидкости между склянкой (i) и склянкой Дрекселя помещают предохранительную колбочку ⁴⁾.

Все части аппарата плотно соединяются при помощи пробок и каучуковых трубок. После того, как аппарат налажен, нагревают тугоплавкую трубку и, когда температура достигнет 380°, начинают медленно перегонять спирт,

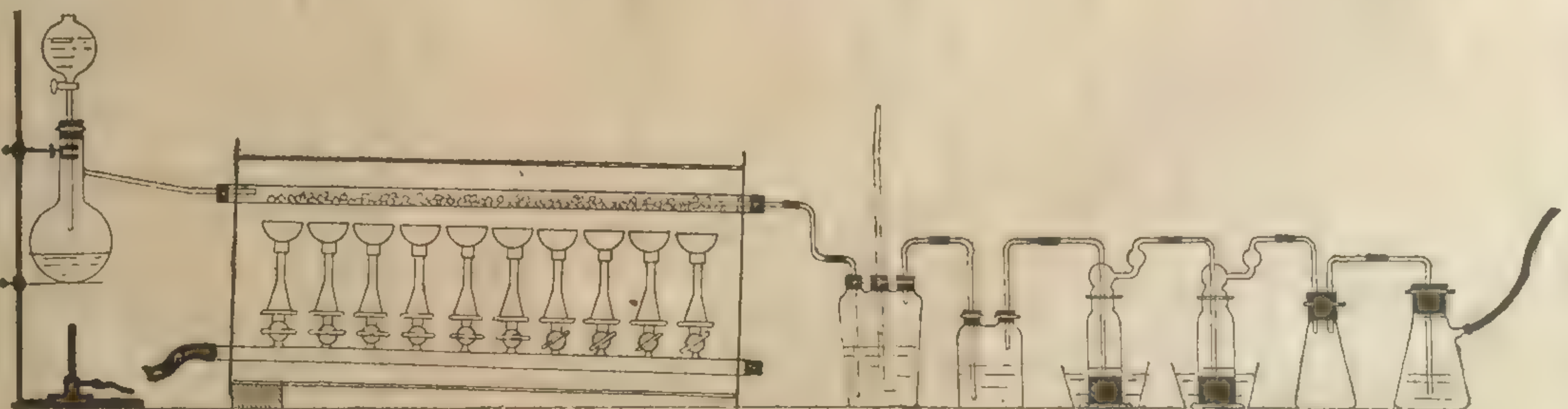


Рис. 51.

¹⁾ Для добавления свежего спирта.

²⁾ Тугоплавкую трубку лучше всего поместить в железную муфту, обложенную внутри асбестом; в муфте находится отверстие для термометра.

³⁾ Взвешивание производится под тягой.

⁴⁾ Для этого лучше, чтобы вводная трубка в склянке (i) находилась над уровнем жидкости.

находящийся в вюрцевской колбе. Пары спирта в трубке разлагаются, и образовавшийся этилен, промываясь в склянке (d и e) для удаления следов спирта и альдегида¹⁾, поглощается бромом в склянках (f и g), образуя бромистый этилен.

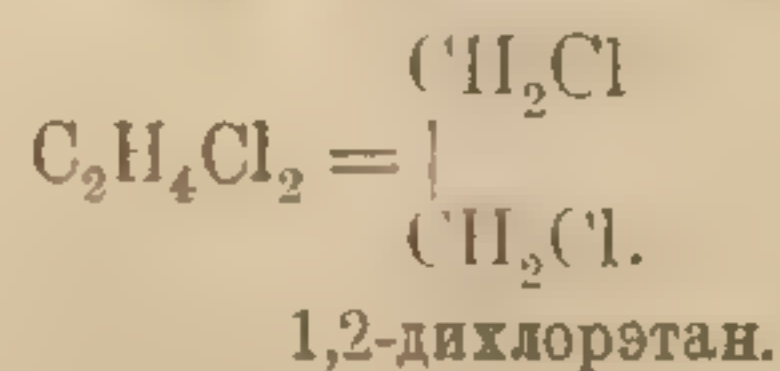
Как только бром обесцветится, прекращают нагревание и разобщают немедленно все склянки для того, чтобы жидкость вследствие охлаждения не перетягивалась. Содержимое дракселевских склянок промывают в делигельной воронке слабым раствором едкого натра и высушивают зерненым хлористым калием, после чего перегоняют из сухой колбочки с дефлегматором Лебеля с 2 платиновыми сетками или дефлегматором Глинского; при этом собирают фракцию, кипящую при 130°—131°. В перегонной колбе остаются десятые доли грамма четырехбромистого дивинила (C₂H₂Br—C₂HBr—C₂HBr—C₂H₂Br).

Из 100 гр. этилового спирта получают 181 гр. бромистого этилена.

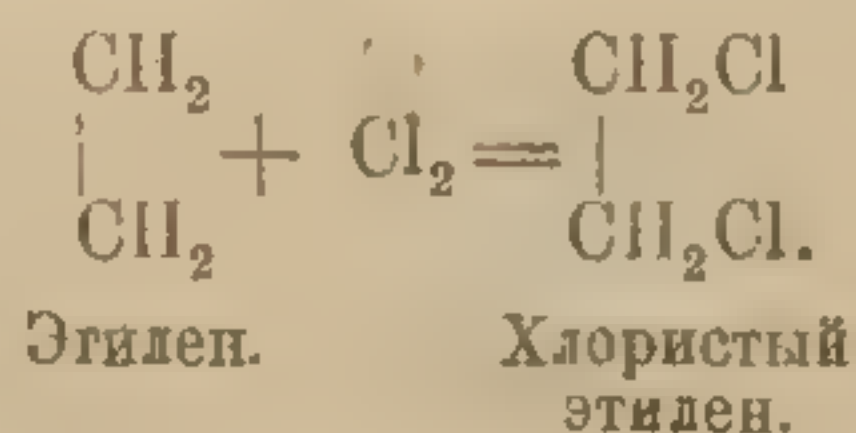
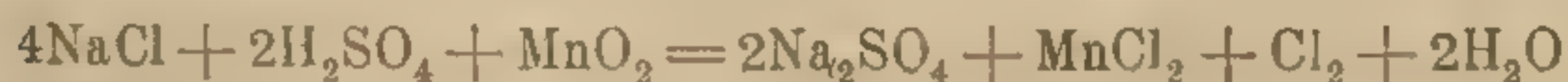
Свойства: Бесцветная жидкость, застывающая на холоду в кристаллы и затем плавящаяся при 9,5°. Она кипит при 131,5°; уд. в. ее 2,1785 при 20°; 2,191 при 11°.

Литература: Balard: Ann. Chim. phys. (1826) (2) 32, 375; Erlenmeyer, Bunte: Lieb. Ann. (1873) 168, 64; (1878) 192, 244; Вл. Ипатьев: Ж. Р. Х. О. (1903) 35, 581.—О катализе см. Вл. Ипатьев: Ж. Р. Х. О. (1903) 35, 583.

48. Хлористый этилен:



Химический процесс:



Получение:

- 2 ч. перекиси марганца,
- 3 » поваренной соли,
- 4 » воды,
- 5 » крепкой серной кислоты.

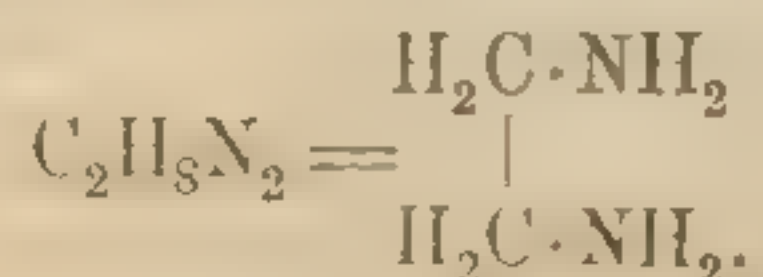
¹⁾ Если не принять мер к устранению воздуха из прибора, то всегда получаются следы альдегида при пропускании паров спирта через нагретую трубку с глиноземом. [См. Ипатьев: Ж. Р. Х. О. (1903 г.), 35, 581].

В тубулированную реторту вносят смесь из 2 ч. перекиси марганца, 3 ч. поваренной соли и вливают охлажденную смесь из 4 ч. воды и 5 ч. крепкой серной кислоты таким образом, чтобы реторта наполнилась только наполовину. В пробку, которой закрыт тубус, входит трубка, погруженная на 1 см. в смесь. Нагревая очень слабо реторту, вводят через трубку газообразный этилен¹⁾; когда поглощение газа прекратится, реторту нагревают сильнее и образовавшийся хлористый этилен отгоняют с холодильником. Полученный сырой продукт промывают едким натром, затем водой, сушат хлористым кальцием и еще раз перегоняют.

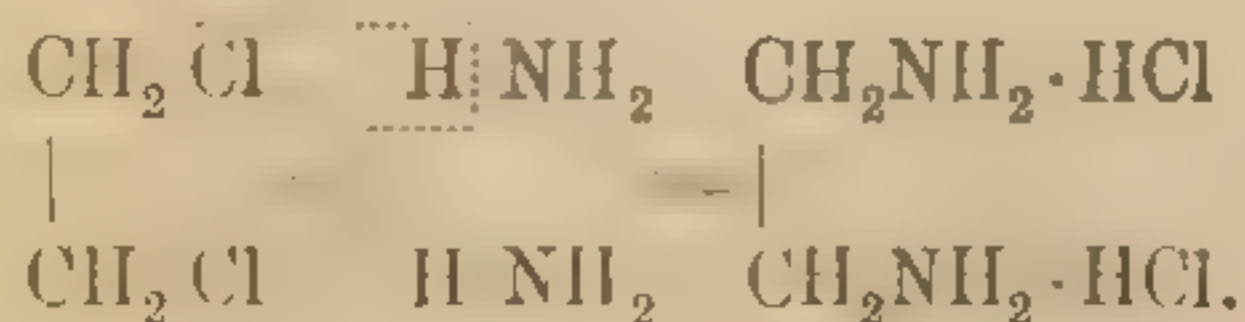
Свойства: Бесцветная жидкость, кипящая при 83,5° (испр.); уд. в. ее 1,2606 при 14,4°.

Литература: Limpricht: Lieb. Ann. 94 (1855), 245; L. Vanino; Handbuch der präparativen Chemie, II т., 1914 г., стр. 20.

49. Этилендиамин:



Химический процесс:



Получение:

42 гр. хлористого этилена,

510 куб. см. водного аммиака (33%).

В запаянных трубках нагревают 42 гр. хлористого этилена с 510 куб. см. водного аммиака²⁾ (33%) в течение пяти часов при температуре 115°—120°. По окончании нагревания содержимое трубок сгущают выпариванием до начала кристаллизации и остаток смешивают с тройным количеством абсолютного спирта. Выделившуюся белую соль отсасывают и промывают спиртом до тех пор, пока фильтрат не перестанет давать красный осадок с реактивом Песслера. Из маточных растворов можно выделить еще некоторое количество кристаллов; для этого надо сгустить раствор отгонкой и выпариванием, остаток осадить спиртом и выделившийся продукт очистить перекристаллизацией.

Свободное основание получают из хлористоводородной соли следующим образом: растирают 20—30 гр. соли с вычисленным

¹⁾ Получение его по Ипатьеву см. стр. 107.

²⁾ Такое количество надо распределить в 8 трубках (трубка для запайки длиной 50 см., внешний диаметр 18—20 мм.).

количеством свежесплавленного измельченного едкого натра; к получившейся каше прибавляют такое количество натронной извести, сколько требуется, чтобы массу можно было внести в реторту или в вюрцевскую колбу.

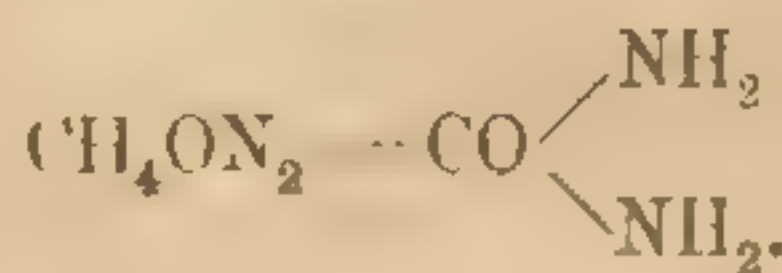
Окружив последнюю глиняным кожухом, ее нагревают на асбестовом картоне; при этом быстро и легко отгоняется образовавшийся этилендиамин. Из 53 гр. хлористоводородного этилендиамина получается около 30 гр. гидрата этилендиамина ($C_2H_8N_2 \cdot H_2O$).

Отщепление воды достигается повторным нагреванием при 100° в течение многих часов в запаянных трубках со свежесплавленным едким натром.

Свойства: Безводный этилендиамин представляет жидкость т. к. $116,5^\circ$ и уд. в. 0,902 при 15° , застывающую в охлаждающей смеси и после этого снова плавящуюся при $+8,5^\circ$. Он не смешивается с бензолом и эфиром, легко растворяется в воде, образуя гидрат; эфир не извлекает его из водного раствора. Гидрат этилендиамина кипит при 118° ; уд. в. его 0,970 при 15° .

Литература: Kraut: Lieb. Ann. 212 (1882), 251; Hoffmann: Ber. 4, 466; L. Vaino: Handbuch der präparativen Chemie, II т., 1914 г. стр. 298.

50. Мочевина:



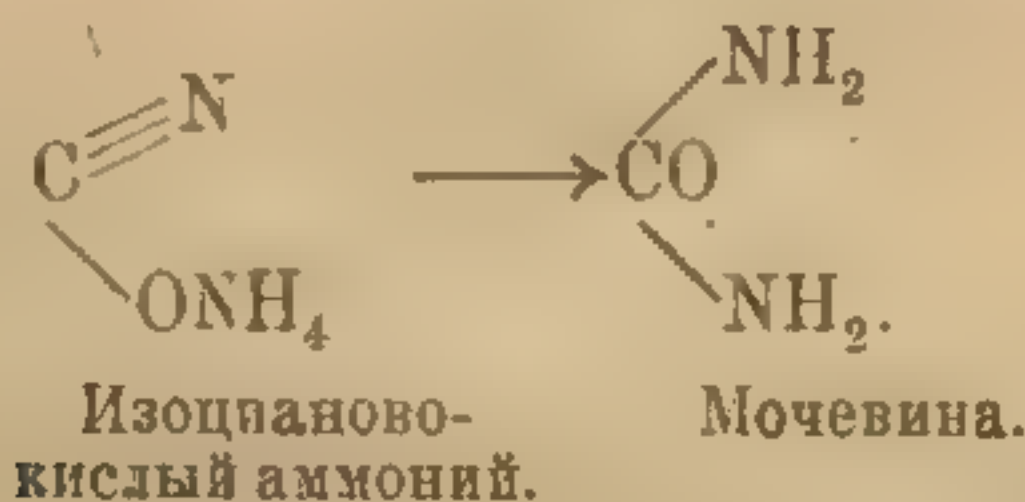
Карбамид, амид угольной кислоты.

I. Химический процесс:



Изоцианово-
кислый калий.

Изоцианово-
кислый аммоний.



Получение:

130 гр. желтой кровяной соли,
75 > двуххромокислого калия,
крепкий раствор 75 гр. сернокислого аммония.

130 гр. измельченной желтой кровяной соли нагревают в железной чашке до тех пор, пока кристаллы совершенно не потеряют кристаллизационную воду.

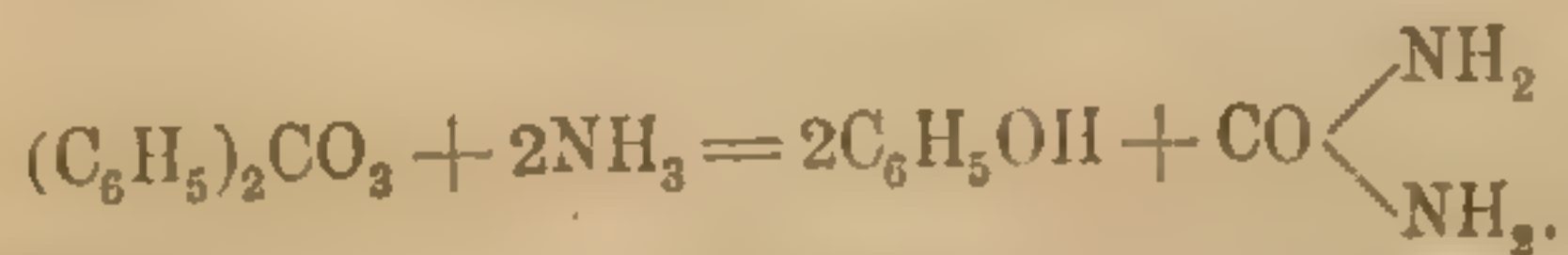
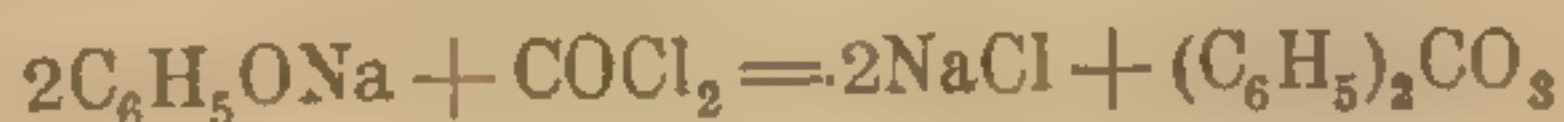
Тогда безводный железистосинеродистый калий $[K_4Fe(CN)_6]$ растирают с 75 гр. предварительно сплавленного и измельченного двухромокислого калия, полученную смесь вносят порциями (при помешивании железным шпателем) в 3—5 гр., в железную чашку, сильно накаливаемую. Если исходные продукты были вполне сухими, то при этой операции не должен выделяться аммиак. Из полученной черной массы извлекают холодной водой образовавшийся циановокислый калий; раствор фильтруют, к фильтрату прибавляют крепкий водный раствор 75 гр. сернокислого аммония и сгущают его на водяной бане до небольшого объема; при этом изоциановокислый аммоний переходит в мочевины.

Сгущенную жидкость охлаждают и отфильтровывают от выделившегося сернокислого калия, фильтрат же выпаривают на водяной бане досуха. Остаток измельчают и вываривают со спиртом, при этом образовавшаяся мочевины переходит в раствор. Его отфильтровывают и выпаривают на водяной бане ¹⁾. Остаток перекристаллизовывают из абсолютного спирта ²⁾ или лучше из 350—400 куб. см. амилового спирта ³⁾.

Маточные спиртовые растворы выпаривают, прибавляют небольшое количество воды и к раствору приливают избыток крепкой чистой азотной кислоты. При этом выпадает трудно растворимая, легко кристаллизующаяся азотнокислая соль мочевины.

Мочевины значительно легче и лучше получается по следующему способу ⁴⁾.

II. Химический процесс:



Получение:

Готовят раствор фенола в почти эквивалентном количестве (5% избытке) 5—7%-ного раствора едкого натра и пропускают фосген до вычисленного по уравнению привеса и прекращения поглощения. Угольный эфир фенола отфильтровывают, промывают водой, расплавляют, нагревая в колбе на водяной бане, и пропускают аммиак до

¹⁾ При большом количестве спирта, последний удаляют отгонкой.

²⁾ Раствор кипятят также с животным углем.

³⁾ Операцию с амиловым спиртом надо производить под тягой.

⁴⁾ Частное сообщение О. Ю. Магидсона.

прекращения поглощения. После этого продукт вытравляют в воду, отделяют фенол отгонкой с водяным паром, а остаток выпаривают до кристаллизации.

Свойства: Мочевина образует бесцветные листочки или призмы с т. пл. 132° . Она легко растворима в воде, в горячем спирте; трудно растворима в эфире; нерастворима в хлороформе. 100 ч. метилового спирта растворяют при $19,5^{\circ}$ 21,8 ч.; 100 ч. этилового спирта — 5,06 ч. мочевины. При нагревании при обыкновенном давлении она разлагается, в вакууме же она возгоняется¹⁾, почти не разлагаясь.

Литература: Wöhler: *Pogg. Ann.* (1823) 12, 253; Liebig: *Lieb. Ann.* (1829) 15, 627, (1842) 41, 236, 289; Clemm.: *Lieb. Ann.* (1848) 61, (382); Williams: *Journ. Chem. Soc.* (1868) 21, 64; Volhard: *Lieb. Ann.* (1890) 259, 377; Erdmann: *Anleitung zur Darstellung organischer chemischer Präparate*, Stuttgart 1894 г., стр. 457.—О количественном определении мочевины см. ст. Hüfner'a: *Journ. prakt. Chem. N. F.* (1871) 3, 1 и Lunge: *Ber.* (1885) 18, 2030: о получении мочевины из кальцийцианамиды (CaCN_2) см. амер. патент 796713; о получении мочевины из мочи см. ст. Millon'a: *Ann. Chim. phys.* 1818 (2) 8, 235 и книгу [Фрелиха: *Практическое введение в органическую химию*. Рига.

¹⁾ Для возгонки (сублимирования) в вакууме очень удобен аппарат Рибера с воздушной баней Лотара Мейера (рис. 52). Подробнее о нем см. ст. Ruber'a: *Ber.* 33

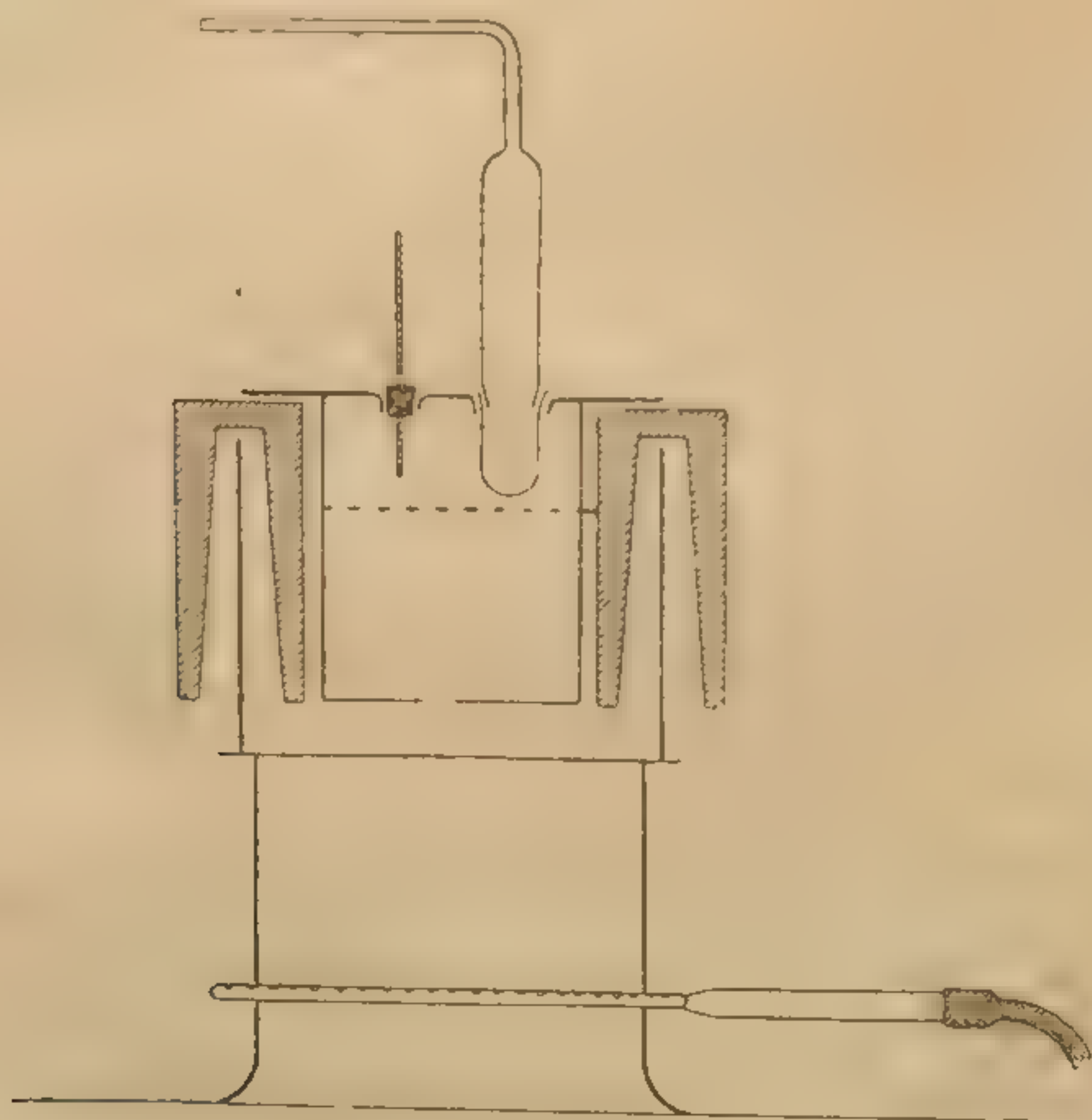
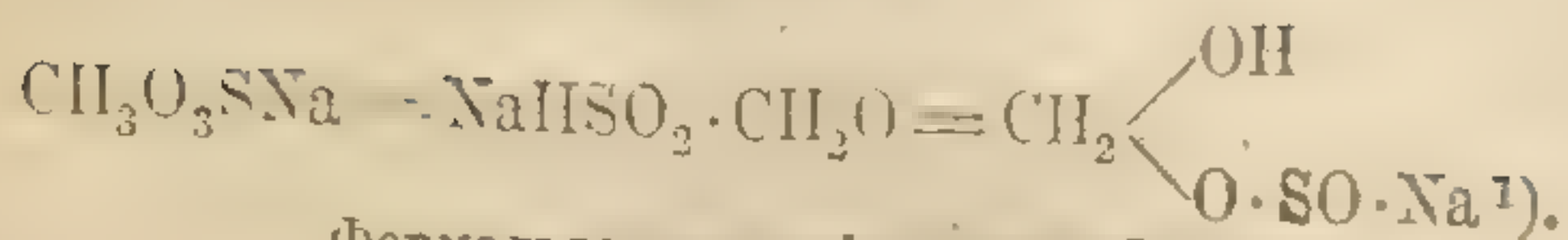


Рис. 52.

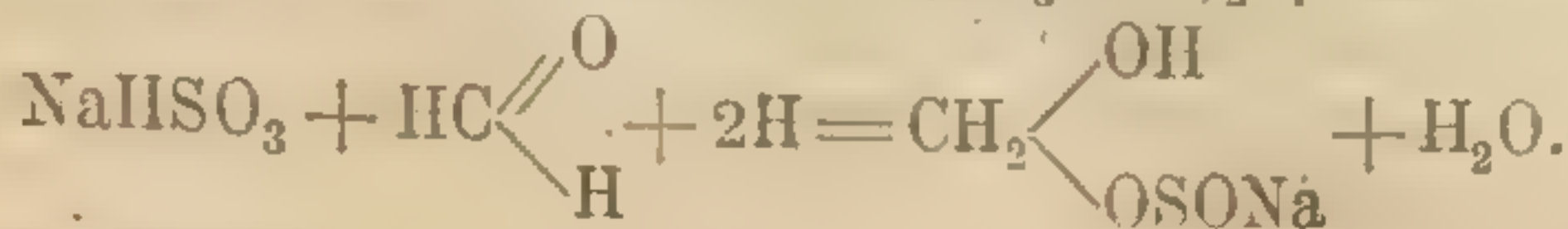
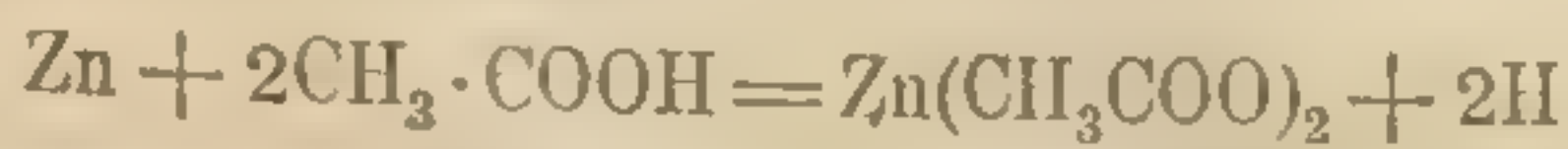
1655 (1900); Lothar Meyer: *B.* 16, 1087 (1883); 22, 879 (1889); ст. Lindenbaum'a, Weyl: „Die Methoden“ и т. д., т. I, ч. общая, стр. 182—190 и *Journ. prakt. Chem.* 78, 201 (1908 г.).

51. Ронгалит „С“:



Формальдегидсульфоксидовый натр.

Химический процесс:



Получение: 2):

500 гр. водного раствора кислого сернистокислого натрия (крепостью в 40°Bé),

180 » 35% формальдегида,

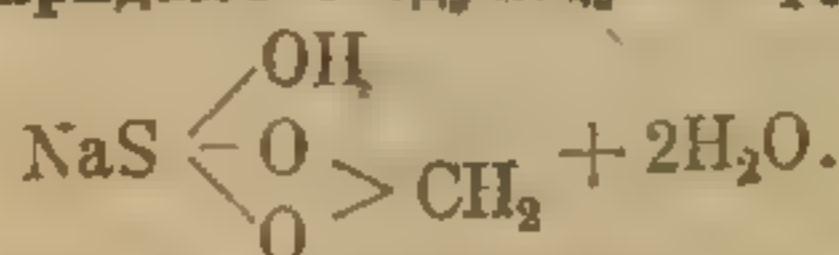
100 » цинковой пыли,

115 » 80% уксусной кислоты, сода.

500 гр. водного раствора кислого сернистокислого натрия, крепостью в 40°Bé, смешивают с 180 гр. 35% формальдегида. Прибавив к смеси 100 гр. цинковой пыли и 115 гр. 80% уксусной кислоты, ее нагревают в течение 10 минут до кипения. Затем раствор осаждают содой; выпадающий в виде осадка углекислый цинк отфильтровывают, а фильтрат немного сгущают выпариванием в вакууме и оставляют в кристаллизаторе для медленной кристаллизации. Сперва выкристаллизовывается уксуснокислый натрий, и маточный раствор все более и более обогащается продуктами восстановления, т.-е. ронгалитом. Под конец из раствора выпадает почти чистый ронгалит в виде длинных игольчатых кристаллов. Их перекристаллизовывают из возможно меньшего количества воды и отжимают между бумагой. Т. пл. 63°.

Литература: Zeit. angew. Chem. (1908), 126; R. Meyers: Jahrbuch der Chemie, 13, 525 (1903); 14, 527 (1904); 15, 504 (1905).—Подробный перечень литературы (также патентной), касающейся ронгалита и также „гидросульфита N. F.“ или „гиральдита“ см. в книге Otto Dammer'a: Chemische Technologie der Neuzeit, Stuttgart, I т., 1910 г., стр. 115—127, также в книге H. Blücher: Auskunftsbuch für die chemische Industrie, 1912—13 г., Berlin. стр. 534; см. также Victor Meyer u. Paul Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie 1907 г., Leipzig, стр. 706.

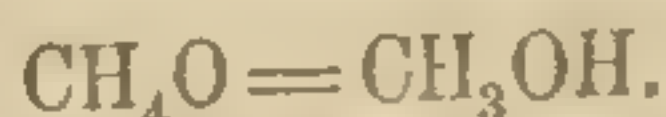
1) По этой структуре ронгалит „С“ является формальдегидным соединением монатриевой соли гипотетической кислоты $\text{H}_2\text{SO}_2(\text{HO} \cdot \text{S} \cdot \text{OH})$, названной сульфоксидовой кислотой. Ронгалиту также придают следующую структурную формулу:



2) По А. М. Настюкову и В. М. Шалфееву: Примеры технических препаратов Москва 1911 г., стр. 22.

Очищение и испытание технических препаратов.

1. Метиловый спирт:



Древесный спирт, метанол,
alcohol methylicus puriss.

Для получения чистого метилового спирта, свободного от примесей ацетона, аллилового спирта и т. д., исходят из метилового эфира бензойной кислоты ¹⁾.

400 гр. метилового эфира бензойной кислоты кипятят в течение часа (в колбе с обратным холодильником) со 100 гр. едкого натра и 400 куб. см. воды; затем отгоняют образовавшийся метиловый спирт на водяной бане. По прибавлении к дистиллату твердого поташа, получится 2 слоя. Отделив метиловый спирт, подвергают его еще раз перегонке над окисью кальция. Выход 55 гр.

Из остатка (после перегонки) получают бензойную кислоту; для этого к нему приливают при кипячении 300 куб. см. сырой соляной кислоты, при этом выпадает масло, застывающее в кристаллы. Их высушивают и употребляют опять для получения метилового эфира бензойной кислоты.

Свойства: Метиловый спирт представляет нейтральную жидкость, кипящую при 765 мм. давления при 65,6° — 66,2°; уд. в. ея 0,796.

Уд. в. водного метилового спирта при 20°:

Содержание: CH_3OH :	0°/о;	20°/о;	40°/о;	60°/о;	80°/о;	100°/о.
Уд. вес:	0,9983;	0,9667;	0,9350;	0,8953;	0,8477;	0,7931.

Испытание.

1. На содержание нелетучих примесей:

30 куб. см. метилового спирта не должны оставлять весомого остатка при испарении на водяной бане.

2. На присутствие ацетона и этилового спирта:

В градуированный цилиндр вливают 50 куб. см. ²⁾ N раствора едкого натра и 5 куб. см. метилового спирта; смесь сильно взбалтывают. Туда же прибавляют (при взбалтывании) 25 куб. см. ²⁾ N раствора пода; при этом не должно появляться мутн или осадка. Не должно быть слышно также запаха цодоформа.

3. На примеси ацетона, муравьиной кислоты, формальдегида, аллилового спирта:

К 10 куб. см. разбавленного раствора соды приливают несколько капель метилового спирта и прибавляют с помощью стеклянной

¹⁾ Получение его см. Erdmann: Anleitung zur Darstellung organischer chemischer Präparate, Stuttgart 1894 г., стр. 291.

палочки (и
ценокислого
чивание.

10 куб
к смеси пр
ивечивание

Полу

В колб

течение пес
известью (од
орех ²⁾).

Затем
рованной ск
трубкой. По
0,5—1°/о вод
нему прибав
нужного для
нескольких ч
Отгон предст

Свойс
кипящую пр
Возводный с

Испыт
1. На с
При мед

весомого оста
2. На п

нии 10 куб. с
и смесь не д

¹⁾ О колич
определении аце
methoden, 4 Aufla

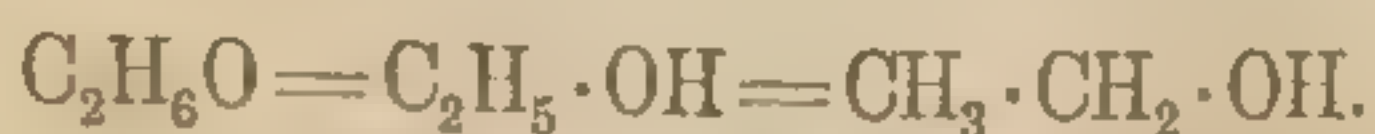
²⁾ В колбу
³⁾ См. книг
Москва, 1911.

⁴⁾ О количе
Untersuchungsmet
1889, Rep. 27; Zei
1886, 362.

лапочки (или пипетки) очень небольшое количество раствора марганцовокислого калия. При этом не должно наступать быстрое обесцвечивание.

10 куб. см. метилового спирта разбавляют 100 куб. см. воды и к смеси прибавляют несколько капель бромной воды. Быстрое обесцвечивание указывает на присутствие аллилового спирта¹⁾.

2. Этиловый спирт;



Обыкновенный спирт.
Spiritus vini.

Получение абсолютного спирта:

В колбе с обратным холодильником на водяной бане кипятят в течение нескольких часов 95°-ный спирт (четыре части) с негашеной известью (одна часть). Последняя берется в кусочках, величиною в орех²⁾.

Затем спирт отгоняют на соленой бане, собирая его в тубулированной склянке-сосалке, тубус которой соединен с хлоркальциевой трубкой. Полученный таким образом спирт содержит еще от 0,5—1% воды. Определив спиртомером содержание воды в спирте, к нему прибавляют вычисленное количество металлического кальция, нужного для удаления имеющейся воды, и смесь кипятят в течение нескольких часов, после чего ее подвергают перегонке над кальцием. Отгон представляет абсолютный 100°-й спирт³⁾.

Свойства: Этиловый спирт представляет прозрачную жидкость, кипящую при 760 мм. давления при 78,4°; уд. в его при 15,4°—0,79367. Безводный спирт в высшей степени гигроскопичен.

Испытание.

1. На содержание нелетучих веществ:

При медленном испарении 50 куб. см. спирта не должно оставаться весомого остатка.

2. На присутствие сивушного масла⁴⁾: а) при смешении 10 куб. см. спирта с 30 куб. см. воды не должно появляться мутн и смесь не должна окрашиваться; также не должно быть слышно

¹⁾ О количественном определении метилового спирта, также о количественном определении ацетона в метиловом спирте см. Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 4 Auflage, III Band. стр. 693.

²⁾ В колбу также вносят большое количество капиллярчиков.

³⁾ См. книгу Дорошевского: Исследование в области водно-спиртовых растворов. Москва, 1911.

⁴⁾ О количественном определении сивушного масла см. Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 1900 г., III т., 422, 442; см. также Cbl. 1884, 854; Chem. Ztg. 1889, Rep. 27; Zeit. angew. Chem. 1890, 522; 1895, 657; Zeitschrift für Spiritus-Industrie, 1886, 362.

постороннего запаха; б) несколько капель спирта, растертых руками, не должны обнаруживать неприятного запаха.

3. На примесь воды: а) К 1 миллиграмму антрахинона и небольшому количеству амальгамы натрия приливают 10 куб. см. спирта. При этом (если спирт не содержит воды) появляется зеленая окраска, исчезающая при взбалтывании. Если же спирт содержит следы воды, то получается красное окрашивание, исчезающее при взбалтывании, но опять появляющееся при спокойном стоянии смеси. б) Белый безводный медный купорос, прибавленный к абсолютному спирту, не должен окрашиваться в синий цвет.

3. Уксусная кислота.



Acidum aceticum.

Получение безводной уксусной кислоты достигается не перегонкой, а вымораживанием. При этом поступают следующим образом: в колбу, емкостью в 5 литров, вливают 3 литра продажной ледяной уксусной кислоты; колбу плотно запирают пробкой и ставят ее в ледяную воду (не в охлаждающую смесь). Когда около $\frac{3}{4}$ жидкости застынет, тогда, осторожно наклоняя колбу, сливают жидкую часть. Оставшуюся ледяную уксусную кислоту расплавляют, ставя колбу в теплое место. Затем операцию вымораживания повторяют еще два раза.

Свойства: Безводная ледяная уксусная кислота представляет жидкость с сильно острым запахом; т. к. 118° , т. пл. $17,5^\circ$, уд. в. 1,0553 при 15° .

Уксусная кислота, содержащая воду, имеет следующие т. пл.:

Содержание воды.	Точка плавл.	Содержание воды.	Точка плавл.
0%	+ $17,5^\circ$	13,04%	— $0,2^\circ$
0,5 »	+ $15,65$	33,56 »	— $20,5$
1 »	+ $14,8$	38,14 »	— $24,2$
2,91 »	+ $11,95$	44,5 »	— $22,3$
4,76 »	+ $9,4$	49,4 »	— $19,8$
9,91 »	+ $3,6$	83,79 »	— $5,4$

Таблица уд. в. уксусной кислоты различной крепости (при 15°).

Весовые проценты уксусной кислоты.	Уд. вес.	Весовые проценты уксусной кислоты.	Уд. вес.
0	0,9992	55	1,0653
5	1,0067	60	1,0685
10	1,0142	65	1,0712
15	1,0214	70	1,0733
20	1,0284	75	1,0746
25	1,0350	80	1,0748
30	1,0412	85	1,0739
35	1,0470	90	1,0713
40	1,0523	95	1,0660
45	1,0571	100	1,0553
50	1,0615		

Количественное определение:

Содержание уксусной кислоты узнается по уд. в.; но так как удельным весам от 1,0553 до 1,0748 соответствуют две различных крепости кислоты, то в подобном случае определяют уд. вес вторично, разбавивши раствор водой. Более точно можно определить крепость кислоты путем объемного анализа. Для этого поступают следующим образом: 10 гр. уксусной кислоты разбавляют водой до 100 куб. см.; 10 куб. см. полученной жидкости титруют нормальным раствором едкого кали, применяя в качестве индикатора фенолфталеин. Каждый куб. см. употребленного норм. раствора едкого кали соответствует 0,06003 гр. уксусной кислоты.

Испытание:

1. На содержание нелетучих веществ: 50 гр. чистой ледяной уксусной кислоты должны при выпаривании оставить максимум 1 миллиграмм нелетучего остатка.

2. На присутствие соляной кислоты: 5 гр. ледяной уксусной кислоты разбавляют водой до 50 куб. см., прибавляют разбавленной азотной кислоты и несколько капель азотнокислого серебра, при этом не должно получаться мутн.

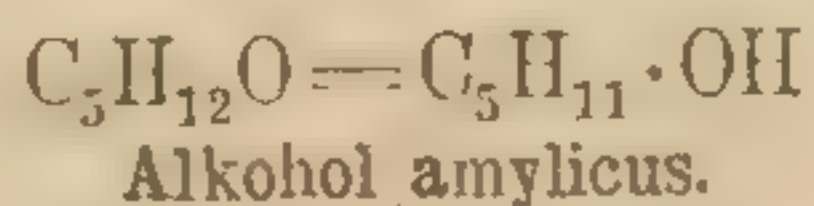
3. На примеси восстанавливающих веществ: 5 гр. ледяной уксусной кислоты разбавляют 15 куб. см. воды, при-

бавляют 3 куб. см. $\frac{1}{100}$ N раствора марганцовокислого калия: при этом после 15 минутного стояния не должно наступать обесцвечивание раствора.

4. На присутствие серной кислоты: 10 гр. ледяной уксусной кислоты нагревают со 150 куб. см. воды, прибавляют раствор хлористого бария: при этом после 12-часового стояния не должно появляться белого осадка сернокислого бария.

В продаже имеются: 1) 96% уксусная кислота, *acidum aceticum glaciale*, 2) 90% *acidum aceticum* и 3) разведенная уксусная кислота, под названием *acidum aceticum dilutum* 30%. Уд. в. этих кислот см. выше в таблице. Испытание и количественное определение этих кислот производится так, как описано выше для безводной уксусной кислоты.

4. Амиловый спирт:



Свойства: Амиловый спирт представляет бесцветную, прозрачную нейтральную жидкость. Он в воде мало растворим и смешивается со спиртом, эфиром и бензином. Уд. в. его 0,814; т. к. 131°.

Испытание.

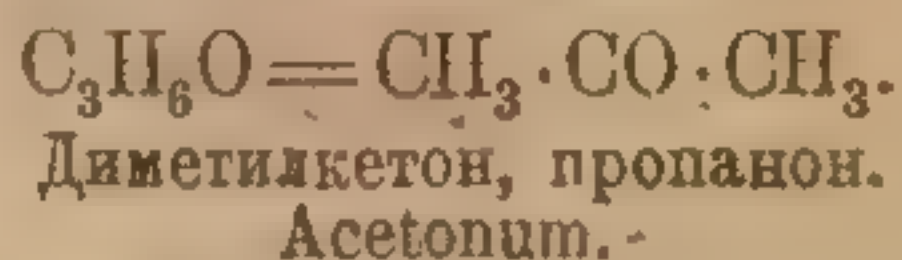
1. На содержание нелетучих примесей: при испарении 10 гр. амилового спирта на водяной бане не должно оставаться весового остатка:

2. На присутствие органических примесей (фурфурол и т. п.):

а) при взбалтывании 5 куб. см. амилового спирта с 5 куб. см. крепкой серной кислоты смесь должна окрашиваться только в слабо-желтый или красноватый цвет;

б) при взбалтывании 5 куб. см. амилового спирта с 5 куб. см. раствора едкого кали амиловый спирт не должен окрашиваться.

5. Ацетон:



Очищение технического ацетона. Для получения чистого ацетона из технического препарата последний переводят в бисульфитное соединение, которое потом разлагают содой.

Ацетон взбалтывают с большим избытком крепкого раствора бисульфита; реакция идет с саморазогреванием, при чем при охлаждении выделяется бисульфитное соединение в виде кристаллических листочков. Их отсасывают, промывают небольшим количеством раствора бисульфита, хорошо отжимают; затем их вносят в раствор

сода, взятой в избытке, и выделившийся ацетон отгоняют. Отгон сушат хлористым кальцием и подвергают еще раз перегонке. Если ацетон надо очистить только от примесей кислоты, метилового спирта и воды, то его взбалтывают с раствором поташа, фильтруют, перегоняют; отгон сушат хлористым кальцием и еще раз перегоняют.

Свойства: Ацетон представляет легко подвижную, бесцветную жидкость, своеобразного запаха. Т. к. его $56,3^{\circ}$, уд. в.—0,800.

Испытание:

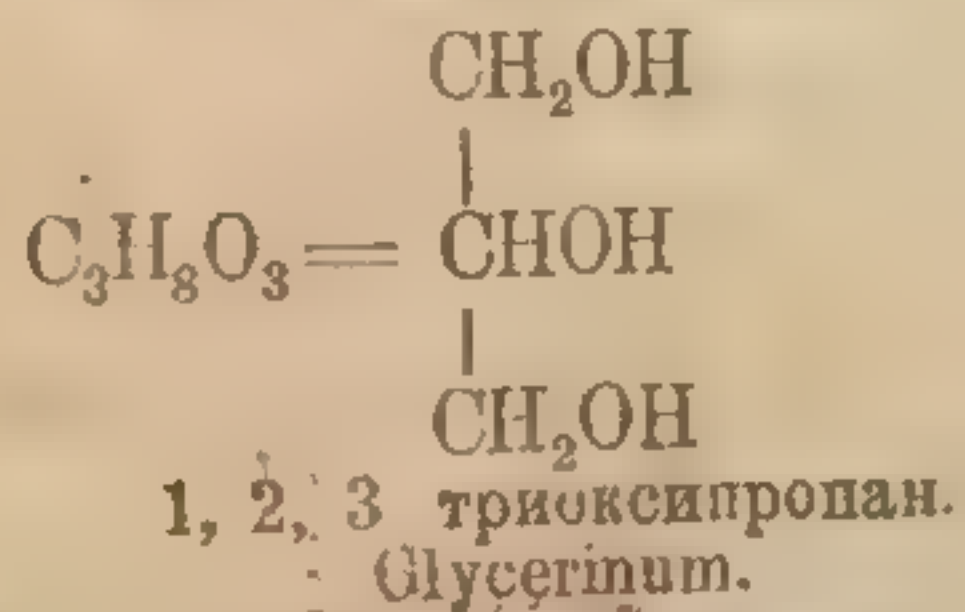
1. На содержание нелетучих веществ: при испарении 30 гр. ацетона не должно оставаться никакого остатка.

2. На примеси восстанавливающих веществ: при прибавлении к 10 куб. см. ацетона одной капли марганцовокислого калия (1:1000) полученный розовый цвет смеси не должен вполне исчезать (при температуре не выше 15°) в течение 15 минут.

3. На присутствие кислоты: ацетон не должен окрашивать синюю лакмусовую бумажку в красный цвет.

4. На содержание воды: при смешении равных объемов ацетона и петролейного эфира (т. к. $40-70^{\circ}$) должен получаться прозрачный раствор. В присутствии воды образуется два слоя¹⁾.

6. Глицерин:



Для того, чтобы высушить глицерин, его медленно нагревают в открытой чашке (под тягой) до тех пор, пока термометр, погруженный в него, не покажет температуры 180° .

Свойства: Глицерин представляет бесцветное, сиропообразное масло сладкого вкуса, кипящее при 10 мм. давления при $162-163^{\circ}$. Уд. в. его 1,2604 при 20° . Он смешивается во всех пропорциях с водой и спиртом; летуч с водяными парами. В эфире и хлороформе не растворим.

Испытание на содержание:

1. Мышьяка: смесь 1 куб. см. глицерина с 3 куб. см. раствора хлористого олова не должна изменяться при стоянии в течение часа.

2. Свободных кислот и оснований: 10 куб. см. глицерина, разбавленные 50 куб. см. воды, не должны изменять цвет ни красной, ни синей лакмусовой бумажки.

¹⁾ О количественном определении ацетона см. Lunge: Chemische-Untersuchungsmethoden, 1900, III т., стр. 653; см. также: Ber. 13, 1000; 21, 3366; Mon. 12, 524; Fres. Zeit. 31, 573; 33, 87.

Удельные веса (при 12—14°) и коэффициенты лучепреломления (при 12,5°—12,8°) водного глицерина по Ленцу¹⁾:

Безводный глицерин %	Уд. в.	Коэффици- ент прело- мления.	Безводный глицерин %	Уд. в.	Коэффици- ент прело- мления.
100	1,2691	1,4758	45	1,1183	1,3935
95	1,2557	1,4686	40	1,1045	1,3860
90	1,2425	1,4613	35	1,0907	1,3785
85	1,2292	1,4540	30	1,0771	1,3719
80	1,2159	1,4467	25	1,0635	1,3652
75	1,2016	1,4395	20	1,0498	1,3595
70	1,1889	1,4321	15	1,0374	1,3520
65	1,1733	1,4231	10	1,0245	1,3454
60	1,1582	1,4140	5	1,0123	1,3392
55	1,1455	1,4079	1	1,0025	1,3342
50	1,1320	1,4007			

3. Неорганических примесей: 5 куб. см. глицерина, нагретого до кипения и затем зажженного, должны сгорать, оставляя лишь ничтожный налет, который при прокаливании исчезает без остатка.

4. Примесей, восстанавливающих аммиачный раствор серебра: от прибавления 3 капель раствора азотносеребряной соли к нагретой до 60° смеси 1 куб. см. глицерина с 1 куб. см. раствора аммиака жидкость не должна изменяться в течение 3 минут.

5. Аммониевых соединений и органических примесей: при нагревании 1 куб. см. глицерина с 1 куб. см. раствора едкого натра смесь не должна давать запаха аммиака.

6. Жирных кислот: при умеренном нагревании (30—40°) 1 куб. см. глицерина с 1 куб. см. разбавленной серной кислоты не должно появляться неприятного прогорклого запаха.

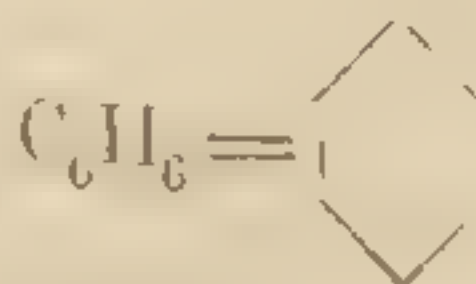
7. Соляной кислоты (хлористых солей): при прибавлении к 5 куб. см. глицерина, разбавленных с 25 куб. см. воды, раствора азотнокислого серебра допускается появление только незначительной опалесценции.

¹⁾ Lenz: Z. analyt. Chem. 19 (1831), 302.

8. Серной и щавелевой кислот: раствор 5 гр. глицерина в 25 куб. см. воды не должен мутиться ни от прибавления раствора хлористого бария, ни от раствора хлористого кальция.

9. Тяжелых металлов: раствор 5 куб. см. глицерина в 25 куб. см. воды не должен изменять цвета или давать осадка от прибавления сероводородной воды.

7. Бензол:



В продаже отличают 90%-ый, затем так называемый кристаллизующийся (чистый) бензол (кристаллический бензол) и «Benzol ex acid. benzoic.».

Свойства: Бензол представляет бесцветную, прозрачную, подвижную жидкость с т. к. 80,5°, замерзающую при охлаждении до 0° и плавящуюся при 5,4°. Уд. в. его при 20°—0,8799. Горит светящимся пламенем.

Испытание:

1. На присутствие тиюфена (индофениновая реакция): 50 куб. см. бензола взбалтывают с 20 куб. см. крепкой серной кислоты, при этом последняя должна оставаться бесцветной. К смеси прибавляют кристаллик изатина, опять взбалтывают и оставляют на час стоять, при чем серная кислота не должна окрашиваться ни в зеленый, ни в синий цвет.

Ничтожные примеси тиюфена легко обнаруживаются недавно открытой реакцией В. А. Ушкова и М. Н. Прокунина. Крупинку селенистой кислоты растворяют в капельке воды, туда прибавляют крепкой серной кислоты уд. в. 1,84; полученный раствор охлаждают, после чего к нему приливают испытуемый бензол, при этом серная кислота в случае присутствия примесей тиюфена моментально окрашивается в темно-синий цвет. Следы тиюфена окрашивают серную кислоту в зеленый цвет. Реакция эта очень чувствительна, и уже примесь 0,00022 гр. тиюфена в 100 куб. см. бензола легко ею узнается¹⁾.

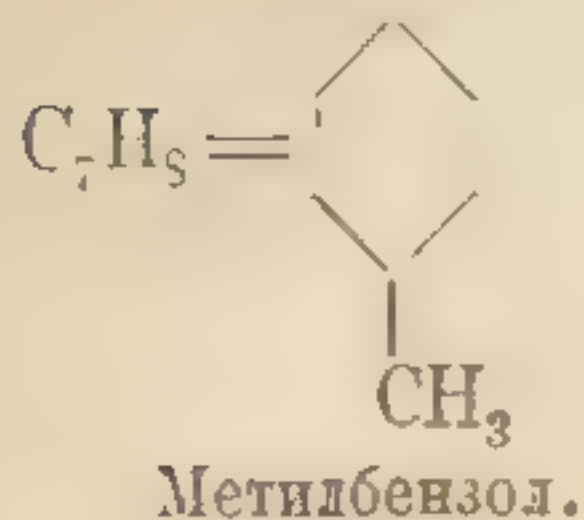
2. На содержание сероуглерода: к 10 куб. см. бензола приливают 4—5 капель фенилгидразина; смесь часто взбалтывают и оставляют на 1—1½ часа стоять. При этом не должно появляться никакого осадка.

Если бензол содержит 0,2% сероуглерода, то появляется очень значительный осадок; при содержании 0,03% сероуглерода осадок еще хорошо заметен.

Чистый бензол должен иметь надлежащую т. к. и должен перегоняться в пределах одного градуса.

¹⁾ По любезному сообщению В. А. Ушкова.

8. Толуол:



Очищение технического толуола.

В толстостенный стакан, емкостью в 2 литра, вливают 1 литр продажного толуола и 100 куб. см. серной кислоты уд. в. 1,804, полученных при смешении 100 весовых частей обыкновенной крепкой серной кислоты с 8 весовыми частями воды. Смесь хорошо перемешивают с помощью мешалки с турбиной в течение 4-х часов и оставляют стоять до полного разделения слоев. Тогда отделяют толуол от кислоты, промывают его сначала водой, затем раствором едкого натра и высушивают над твердыми кусками едкого кали.

Очищенный таким образом продукт кипятят (в колбе с обратным холодильником) в течение получаса с 10 гр. металлического натрия (полученного в виде проволоки) и затем подвергают дробной перегонке, применяя дифлегматор Линнемана. (Точка кипения 111°).

При такой очистке теряют около 5% взятого толуола. При дробной перегонке выход зависит от содержания бензола и ксилола в очищаемом толуоле. Остатки после перегонки отчасти состоят из полимеризованных веществ с т. к. 260—285°.

Объяснение процесса очистки: Сырой толуол загрязнен параффинообразными непредельными углеводородами и благодаря обработке серной кислотой толуол от них очищается.

Если при этом применить крепкую серную кислоту, то вследствие растворимости толуола в такой кислоте, потери будут значительные; серная же кислота вышеуказанной крепости не растворяет толуола, но растворяет параффинообразные вещества или же их полимеризует, благодаря чему они становятся менее летучими.

При обработке серной кислотой также переходит в раствор, находящийся в виде примеси, тиотолеп (метилтиофен).

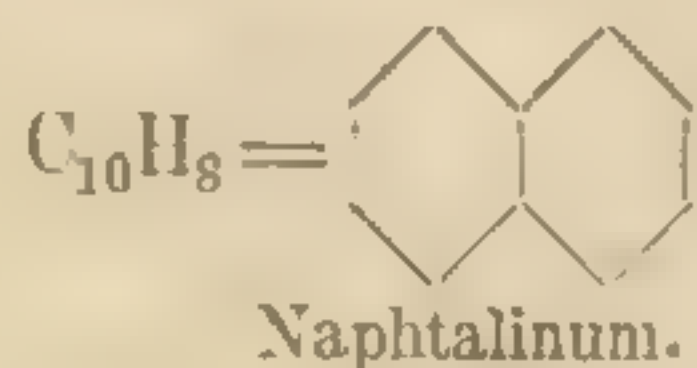
Свойства: Чистый толуол представляет бесцветную жидкость, не застывающую в охлаждающей смеси из твердой угольной кислоты и эфира. Точка кипения его 111°; уд. в. при 0°—0,8824.

Испытание:

1. На содержание непредельных углеводородов: 10 куб. см. толуола взбалтывают с 10 куб. см. чистой серной кислоты (уд. в. 1,842); смесь оставляют стоять; при этом должны образоваться два резко разграниченных слоя и кислота должна в течение 24 часов оставаться бесцветной.

2. На присутствие тиотолена (метилтиофена). Растворяют одну крупинку изатина в 10 куб. см. не очень крепкой серной кислоты, раствор взбалтывают с 10 куб. см. толуола и оставляют стоять; при этом слой серной кислоты не должен окрашиваться. В присутствии веществ тиофенового ряда серная кислота при этих условиях окрашивается в очень красивый синий цвет.

9. Нафталин:



Очищение продажного нафталина.

Не вполне чистый нафталин имеет свойство на свету быстро буреть. Причиной этому, большей частью, служат примеси фенолов. Для очищения от последних поступают следующим образом: нафталин сплавляют с серной кислотой (66°Be), прибавляют 5% (от веса нафталина) перекиси марганца и нагревают в течение 15—20 минут на водяной бане. Затем продукт промывают водой, раствором едкого натра и подвергают его перегонке.

Благодаря этому процессу примеси окисляются, в то время как сам нафталин в общем остается неизменным.

Свойства: Чистый нафталин представляет блестящие листочки характерного запаха с т. пл. 80°. Т. к. его 218,2° при 760 мм. давления. Он возгоняется ниже своей точки кипения; с водяными парами легко летуч.

Испытание:

1. На содержание фенолов: 10 гр. нафталина кипятят с 10 куб. см. раствора едкого натра и 40 куб. см. воды; по охлаждении отфильтровывают, фильтрат подкисляют серной кислотой и прибавляют бромной воды; при этом не должны появляться ни осадок, ни муть.

2. На присутствие неорганических примесей: при нагревании 0,3 гр. нафталина на платиновой пластинке не должно получаться никакого остатка.

Чистый нафталин¹⁾ должен вполне растворяться в спирте, эфире, хлороформе и сероуглероде; не должен растворяться в воде и сообщать ей кислой реакции.

При нагревании нафталина с серной кислотой (на водяной бане) последняя может окрашиваться лишь в слабокрасный цвет.

¹⁾ См. ст. W. Smith'a: Ber. 12 (1879), 1420.

Неорганические препараты ¹⁾.

1. Хлор.

Газообразный хлор можно получить следующими способами:

а) в аппарате Киппа из хлорной извести и сырой соляной кислоты ²⁾;

б) из смеси 5 ч. измельченной перекиси марганца (содержащей 90% MnO_2), 11 частей поваренной соли и 40 частей разбавленной серной кислоты, полученной при смешении 26 весовых частей крепкой серной кислоты, уд. в. 1,83 и 14 ч. воды ³⁾. Смесь нагревается в круглодонной колбе на водяной бане;

в) из марганцовокислого калия и соляной кислоты по Греббе ⁴⁾;

г) из порошкообразного двуххромовокислого калия (180—200 гр.) и одного литра крепкой сырой соляной кислоты; смесь нагревается в круглодонной колбе на водяной бане.

Выделяющийся хлор промывают в склянке Дрекслея или склянке Вульфа, снабженной предохранительной трубкой, водой для удаления увлеченного хлористого водорода и высушивают в другой склянке, наполненной крепкой серной кислотой.

При работах с хлором надо следить, чтобы во время прекращения выделения газа не перетянуло жидкости в различные части аппарата.

2. Хлористый водород.

Его можно получить одним из следующих методов:

а) к сырой соляной кислоте приливают по каплям из капельной воронки сырой крепкой серной кислоты. Количество выделяющегося хлористого водорода можно увеличить прибавлением поваренной соли;

б) из сплавленного нашатыря и крепкой серной кислоты в аппарате Киппа;

в) в круглодонную колбу вносят 20 ч. поваренной соли, туда же медленно приливают охлажденную смесь из 35 весовых частей сырой крепкой серной кислоты и 8 частей воды; хлористый водород выделяется при нагревании смеси на песчаной бане.

¹⁾ Получение хлористого сульфурла, пятихлористого фосфора, треххлористого фосфора и других нужных неорганических препаратов, см. книгу Бендера: «Приготовление и испытание неорганических препаратов». Русский перевод. Москва, 1904 г.

²⁾ Klason: Ber. (1890) 23, 336; также Lieb. Ann. 253, 239.

³⁾ При смешении крепкой серной кислоты с водой кислоту медленно льют в воду, помешивая при этом.

⁴⁾ Graebe: Ber. 35, 43 (1902); см. также Chem. Ztg. (1902) 26, 189.

Хлористый водород можно высушивать в склянке Дрекслея или вульфовой склянке (с предохранительной трубкой) с крепкой серной кислотой.

При пропускании хлористого водорода рекомендуется включать предохранительную склянку между аппаратом для получения хлористого водорода и колбой, в которую последний пропускается.

3. Аммиак.

Его получают:

а) при нагревании крепкого водного раствора аммиака в круглодонной колбе на проволочной сетке;

б) при приливании по каплям (из капельной воронки) крепкого водного раствора аммиака к твердым кускам едкого кали, находящимся в тубуллированной склянке (сосалке) или в вюрцевской колбе.

Можно приобрести готовую бомбу с жидким аммиаком. Аммиак высушивают в сушильной колонке, наполненной натронной или негашеной известью.

4. Сернистая кислота.

Ее получают:

а) при приливании по каплям крепкой серной кислоты к раствору продажного двусернистого натрия, при этом смесь часто взбалтывают;

б) обливая медные стружки серной кислотой; для этого круглодонную колбу наполняют на $\frac{1}{3}$ объема медными стружками и приливают серной кислоты в таком количестве, чтобы она не совсем покрыла слой меди, затем смесь осторожно нагревают, пока не начнет выделяться сернистый газ.

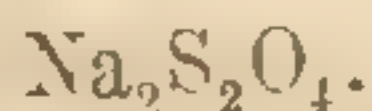
5. Амальгама натрия.

Ртуть¹⁾ нагревают на водяной бане (до 60—70°), затем помещают ее в фарфоровую ступку и туда же вносят нарезанный тонкими пластинками металлический натрий. При этом кусочки натрия прижимают пестиком ко дну ступки. Операцию эту следует производить под тягой, при чем глаза защищать очками, а руки перчаткой.

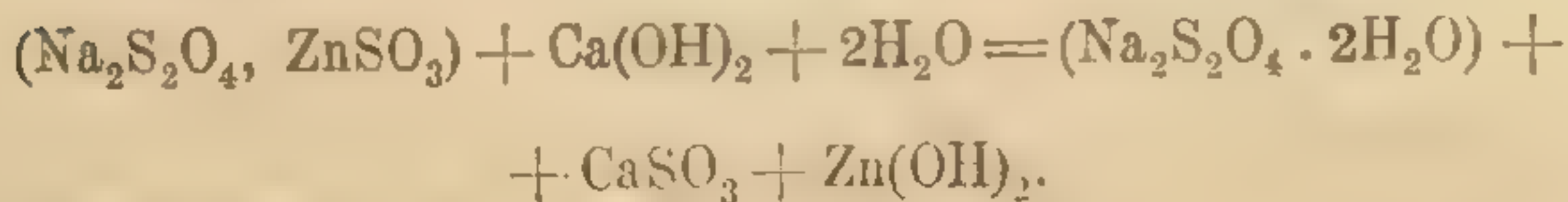
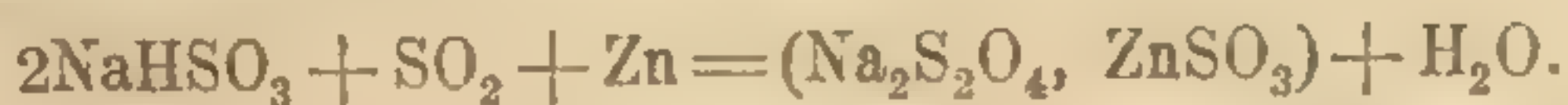
С водой амальгама натрия медленно выделяет водород, при прибавлении кислоты выделение водорода идет быстрее. 100 гр. 10%-ной амальгамы натрия дает 0,0435 гр. водорода.

¹⁾ Рекомендуется исходить из чистой ртути, см. ст. Aschan'a: Ber. (1891) 24, 1865 примеч.; E. Fischer: Ber. (1892) 25, 1255, примеч.; см. также ст. Graebe: Chem. Ztg. (1894) 18, 366.

6. Гидросернистокислый натрий:



Химический процесс:



Получение:

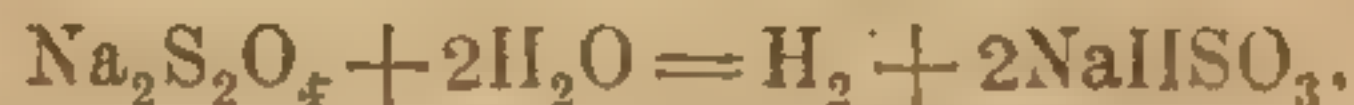
1 литр кислого сернистокислого натрия (около 40°Be),
1,64 кгр. 10% раствора сернистой кислоты,
228 гр. цинковой пыли,

950 куб. см. известкового молока, содержащего 205 гр. CaO.

В 1 литр кислого сернистокислого натрия (около 40°Be) вносят 1,64 кгр. 10% раствора сернистой кислоты и 228 гр. цинковой пыли. К сильно разогревшемуся раствору прибавляют при постоянном перемешивании такое количество льда, чтобы температура не поднималась выше 40°, затем через час прибавляют 950 куб. см. известкового молока, содержащего 205 гр. окиси кальция. После 2-х-часового стояния жидкость отсасывают. Полученный фильтрат (без льда = 3,6 литрам) содержит около 440 гр. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Во избежание окисления рекомендуется работать в атмосфере светильного газа или же угольной кислоты.

Свойства: Гидросернистокислый натрий действует, как сильный восстановитель, при чем восстановление идет по следующему уравнению:



Таким образом для восстановления 1 моля 3-нитро — 4-оксифенил-1-арсиновой кисл. требуется 5 молей гидросернистокислого натрия (см. химический процесс при получении сальварсана). В продаже известен под названием гидросульфита и бланкита; последний более крепок и чист.

Литература: Bernthsen und Bazlen: Ber. 33, 126; D. R. P. 112483 (1900); Franzen und Stieldorf: Journ. prakt. Chem. 76, 467. — О применении гидросернистокислого натрия в качестве восстановителя для органических веществ см. ст. Grandmougin'a: Journ. prakt. Chem. (2) 76, 124; Weyl: Die Methoden der organischen Chemie, стр. 154, и Jellinek: Monographie über Hydrosulfite.

Органический анализ.

Качественный анализ органических соединений.

Углерод и водород. Присутствие углерода в соединении узнается по способности этого соединения к обугливанию и сгоранию.

Испытуемое вещество нагревают на платиновой пластинке; при этом оно в большинстве случаев разлагается, выделяя горючие газы и уголь, который при сильном нагревании вполне сгорает.

Если же испытуемое вещество содержит неорганические составные части, то они при прокаливании вещества остаются в виде золы.

Присутствие углерода и водорода узнается следующим методом: испытуемое вещество смешивают с окисью меди и сжигают в трубочке¹⁾, выделяющиеся газы пропускают в раствор гидрата окиси кальция или барита. Помутнение последних (вследствие образования углекислого кальция или бария) указывает на присутствие углерода, а появление небольших водяных капелек на верхней, холодной части трубочки — на присутствие водорода.

Если анализируют легко летучее вещество, то его, для полного сгорания, надо пропускать через длинный слой накаленной окиси меди.

Азот. Для качественной пробы на азот берут сухую пробирку из тугоплавкого стекла, длиною в 7—10 см. и шириною около 7—8 мм., в нее вносят небольшое количество испытуемого вещества, туда же прибавляют кусочек металлического калия величиною с горошину и смесь нагревают до начала красного каления; при этом органическое вещество частью обугливается, а азот и углерод соединяются с калием, образуя цианистый калий. Пробирку еще горячей опускают в небольшой стаканчик²⁾, в котором находятся 6—8 куб. см. воды, при этом трубочка ломается, и образовавшийся цианистый калий переходит в раствор. Тогда жидкость отфильтровывают от угля и осколков стекла и к фильтрату прибавляют крупинку железного купороса, несколько капель раствора хлорного железа и небольшое количество раствора едкого кали и смесь кипятят в течение 1—2 минут; при этом цианистый калий переходит в железистосинеродистый калий $[K_4Fe(CN)_6]$. Щелочной раствор охлаждают и подкисляют соляной кислотой; выделившиеся окись и закись железа растворяются, образовавшийся железистосинеродистый калий, реагируя с хлорным железом, дает берлинскую лазурь, оседающую в виде синих хлопьев.

¹⁾ Органические соединения при накаливании с окисью меди (или другими веществами, отдающими при нагревании кислород) окисляются, при чем углерод окисляется в угольный ангидрид, а водород — в воду.

²⁾ Операцию эту надо производить осторожно под тягой.

Если испытуемое вещество содержит только ничтожные количества азота, тогда при вышеописанной реакции вначале получается раствор, окрашенный в слабо-зеленый цвет, и только после некоторого стояния из раствора выделяется берлинская лазурь.

В легко разлагающихся азотосодержащих веществах, каковы, напр., диазосоединения, легко выделяющие свободный азот, последний не может быть обнаружен вышеописанным способом ¹⁾.

Если эта реакция производится с веществами, не содержащими серы, то можно металлический калий заменить натрием.

Галониды. В органических веществах, не содержащих азота, их обнаруживают следующим образом: испытуемое соединение прокалывают в пробирке с металлическим натрием, как это описано выше, и пробирку погружают в стаканчик с водой. Затем отфильтрованный раствор, содержащий хлористый натрий, подкисляют азотной кислотой и проделывают реакцию с азотнокислым серебром.

Присутствие галонидов узнается очень просто с помощью пробы Вейльштейна. Для этого кусочек окиси меди укрепляют в платиновой проволоке и прокалывают в бесцветном пламени горелки до тех пор, пока пламя не перестанет окрашиваться. Тогда еще слегка нагретую окись меди погружают в испытуемое вещество таким образом, чтобы на окись меди попало немного вещества, и опять нагревают. После того, как органическое вещество сгорело, пламя, в случае присутствия галонидов, окрашивается в очень красивый синевато-зеленый цвет. Реакция эта очень чувствительна.

Галониды обнаруживаются также следующим образом: органическое вещество разрушают, прокаливая его в пробирке с химически чистой известью; при этом получают галонидные соединения кальция. Тогда растворяют известь в чистой разбавленной азотной кислоте, фильтруют и фильтрат осаждают азотнокислым серебром.

Сера. Для определения серы в органических соединениях ее большей частью переводят в сернистый натрий. Для этого испытуемое вещество прокалывают в трубочке с металлическим натрием и дальше в общем поступают так, как это описано выше при испытании на азот. Отфильтрованный раствор, содержащий сернистый натрий, делят на две части. К одной части прибавляют несколько капель свежеприготовленного (на холоду) раствора нитропруссидного натрия; при этом в случае присутствия сернистого натрия получается фиолетово-красное окрашивание. Реакция чрезвычайно чувствительна, и ею обнаруживаются уже следы сернистого натрия. К другой части

¹⁾ В таких веществах азот узнается следующим образом: испытуемое вещество сжигают с окисью меди в трубке, наполненной углекислотой, и следят, выделяются ли газы, не поглощаемые едким кали. См. стр. 136, о количественном определении азота.

раствора приливает щелочного раствора уксуснокислого свинца, при этом образуется черный осадок сернистого свинца.

По количеству выделившегося осадка можно приблизительно судить о количественном содержании серы в испытуемом веществе.

Количественный анализ.

Количественное определение углерода и водорода.

Аппарат, изображенный на рис. 53, служащий для количественного определения углерода и водорода, состоит из следующих частей: 1) сушильного аппарата; 2) трубки из тугоплавного стекла; 3) U-образной трубки, наполненной хлористым кальцием; 4) кали-аппарата и 5) прямой хлоркальцевой трубки.

1. Сушильный аппарат.

Указанный на рис. 53 сушильный аппарат служит для сушки и очищения от угольного ангидрида кислорода или воздуха, пропускаемых при сжиганиях.

Аппарат состоит из промывных склянок и U-образных трубок, установленных на деревянной подставке таким образом, что на каждой ее стороне находится по две промывалки и по одной U-образной трубке.

Первую промывалку (a) наполняют раствором едкого кали (1 : 1), другую (b)—крепкой серной кислотой; U-образную же трубку наполняют с одной стороны (c) натронной известью¹⁾, с другой (d)—хлористым кальцием. Как одна, так и другая сторона сушильного аппарата одинаково расположены и, приблизительно, одинаково наполнены вышеуказанными веществами, при чем через одну часть аппарата пропускают кислород, через другую—воздух.

2. Трубка для сжигения.

Трубку (из тугоплавкого стекла) берут такой величины, чтобы концы ее были длиннее печи для сжигания на $2\frac{1}{2}$ —3 см. Если,

¹⁾ Ее покрывают слоем ваты.



Рис. 53.

раствора прилипают к точному раствору искусственного свинца, при этом образуется черный осадок сернистого свинца.

По количеству выделившегося осадка можно приблизительно судить о количестве содержащегося серы в испытуемом веществе.

Количественный анализ.

Количественное определение углерода и водорода.

Аппарат, изображенный на рис. 53, служит для количественного определения углерода и водорода, состоит из следующих частей: 1) сушильного аппарата; 2) трубки из тугоплавного стекла; 3) U-образной трубки, наполненной хлористым кальцием; 4) кали-аппарата и 5) прямой хлоркальциевой трубки.

1. Сушильный аппарат.

Указанный на рис. 53 сушильный аппарат служит для сушки и очищения от углеродного ангидрида кислорода или воздуха, пропускаемых при сжигении.

Аппарат состоит из промывных склянок и U-образных трубок, установленных на деревянной подставке таким образом, что на каждой ее стороне находится по две промывалки и по одной U-образной трубке.

Первую промывалку (*a*) наполняют раствором едкого кали (1:1), вторую (*b*) — крепкой серной кислотой; U-образную же трубку наполняют с одной стороны (*c*) натронной известью¹⁾, с другой (*d*) — хлористым кальцием. Как одна, так и другая сторона сушильного аппарата одинаково расположены и, приблизительно, одинаково и полнены вышеуказанными веществами, при чем через одну часть аппарата пропускают кислород, через другую — воздух.

2. Трубка для сжигения.

Трубку (из тугоплавного стекла) берут такой величины, чтобы концы ее были длиннее печи для сжигения на $2\frac{1}{2}$ —3 см. Если,

¹⁾ Ее покрывают слоем ваты.

Приготовление синтетич. препаратов.

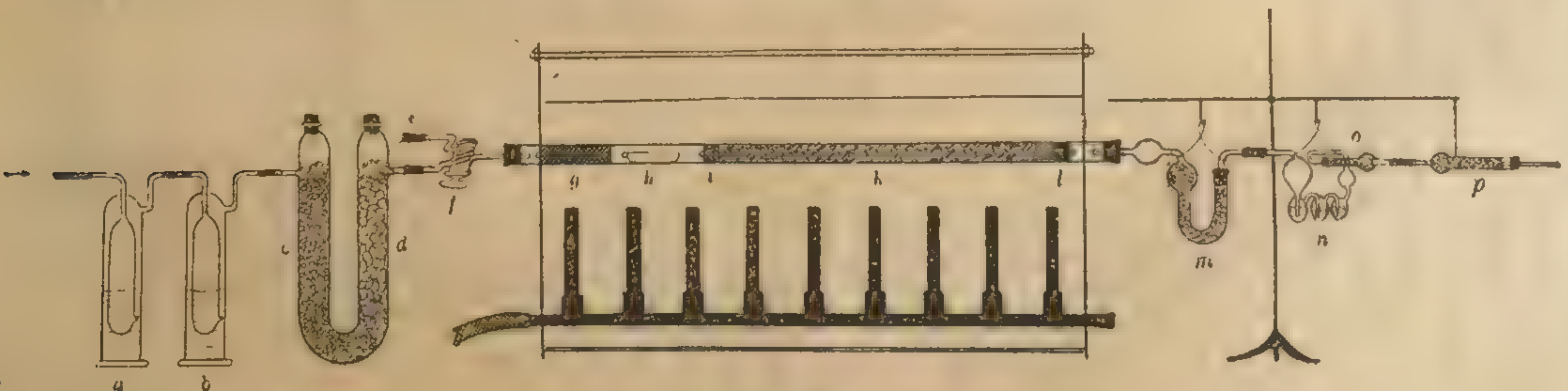


Рис. 53.

напр., длина печи 65 см., то трубка, диаметр которой 12—15 мм., должна быть длиною в 71—72 см. Края трубки оплавливают и по охлаждении трубку хорошо промывают и высушивают. Затем ее наполняют следующим образом: вдвигают сантиметров на пять медную спираль (*l*), длиною 2—3 см.¹⁾, и с противоположного конца трубки вносят зерненую окись меди (*k*) в таком количестве, чтобы она образовала слой в 40 см.²⁾. Закрыв этот слой окиси меди короткой медной спиралью (*i*), в трубку вдвигают длинную (10—11 см.) медную спираль. Наполненную таким образом трубку помещают в печь для сожжения³⁾, причем отверстие трубки, вблизи которого находится длинная медная спираль (*g*), закрывают каучуковой пробкой⁴⁾, в которую вставлена стеклянная трубка с двухходовым краном⁵⁾; последнюю соединяют с сушильным аппаратом. Затем приступают к нагреванию трубки, зажигая под трубкой горелки, и пропускают через трубку ток сухого кислорода для того, чтобы окислить имеющуюся медь. Трубку нагревают по всей длине, при чем сначала пускают самое маленькое пламя, мало-по-малу его увеличивают и, наконец, прикрыв трубку кафлями, нагревают окись меди до начинающегося темно-красного каления. Тогда трубку для сожжения закрывают хлоркальцевой трубкой и, вытеснив кислород воздухом, гасят горелки.

После этого трубка вполне готова для сожжения.

3. Хлоркальцевая трубка.

Для поглощения образовавшейся при сожжении воды служит U-образные трубки, наполненные хлористым кальцем, или змеевики, наполненные крепкой серной кислотой.

Целесообразнее всего пользоваться U-образной трубкой (*m*), изображенной на рис. 53. Трубку наполняют зерненым хлористым кальцем и покрывают его с обоих концов небольшим слоем азбеста или стеклянной ваты.

Открытое колено трубки (см. рис. 53) закрывают резиновой пробкой, в которую вставляется изогнутая под прямым углом трубка⁶⁾.

¹⁾ Если сжигаемое вещество содержит азот, то в этом случае спираль вдвигают в трубку сантиметров на 14—15, а за ней помещают восстановленную медную спираль (см. ниже).

²⁾ Если при сожжении вещества применяют восстановленную медную спираль, то в этом случае трубку наполняют зерненой окисью меди таким образом, чтобы образовался слой в 30 см.

³⁾ Печь для сожжения снабжена кафлями.

⁴⁾ Для предохранения каучуковых пробок от пригорания на концы трубки вставляют куски азбестового картона.

⁵⁾ Вместо крана можно взять обыкновенную трубку и соединить ее с сушильным аппаратом при помощи резиновой трубки, на которую надет винтовой зажим.

⁶⁾ В некоторых хлоркальцевых U-образных трубках к одному из колен их припаяна боковая трубка.

Затем через трубку пропускают приблизительно в течение двух часов ток сухой угольной кислоты для перевода основных хлористых солей, часто содержащихся в хлористом кальции, в углекислые соли, после чего угольную кислоту вытесняют током сухого воздуха, пропускаемым приблизительно в течение получаса. Тогда хлоркальциевую трубку закрывают с обеих сторон небольшими кусочками каучуковой трубки, в которые вставлены стеклянные палочки, длиной в 2 см., оплавленные на концах.

Хлоркальциевой трубкой, приготовленной вышеописанным образом, можно пользоваться до тех пор, пока хлористый кальций не начнет расплываться; и если после каждого анализа удалять главную массу образовавшейся воды из шарика трубки, то последняя может служить для очень большого количества анализов.

4. Калиаппарат.

Для поглощения угольной кислоты чаще всего пользуются калиаппаратом Гейслера (и), три шарика которого наполнены до $\frac{3}{4}$ своего объема раствором едкого кали (1 ч. твердого едкого кали на 2 ч. воды). Аппарат наполняют следующим образом: снимают трубку (о), соединенную при помощи шлифа с аппаратом, и на пришлифованный конец трубки надевают каучуковую трубку. Затем погружают другую отводную трубку в раствор едкого кали, находящийся в чашечке, и при помощи каучуковой трубки всасывают раствор в аппарат; чтобы щелочь не попала в рот, между ртом и аппаратом включают промывалку. После того как аппарат наполнен и очищен конец трубки, который был погружен в едкое кали, горизонтальную трубку (о) наполняют небольшими кусками твердого едкого кали, натронной извести и хлористым кальцием, поместив их между двумя пробками из азбеста или стеклянной ваты. После этого трубку соединяют с аппаратом при помощи шлифа, предварительно покрыв пришлифованную поверхность тонким слоем вазелина.

Калиаппарат взвешивают вместе с трубкой, наполненной твердыми кусками едкого кали и натронной известью. В общем вес его не должен превышать 60 гр.

После 2—3 сожжений, когда вес калиаппарата увеличивается приблизительно на $1\frac{1}{2}$ гр., его наполняют свежим раствором едкого кали. Калиаппарат запирают так же, как и U-образную хлоркальциевую трубку.

5. Прямая хлоркальциевая трубка.

Трубку эту наполняют хлористым кальцием, а на концах помещают 2 пробки из азбеста. Открытый широкий конец трубки закрывают пробкой, в которую вставлена узкая стеклянная трубка.

А н а л и з.

Когда все вышеописанные части аппарата готовы, можно приступить к анализу.

Для этого трубку для сжигения соединяют с прямой хлоркальцевой трубкой и накаливают, как это описано на стр. 130, в течение 15—20 минут для удаления влаги и в то же время пропускают сухой ток воздуха, затем гасят горелки, находящиеся под g , h , i и $\frac{1}{3} k$, и через некоторое время открывают кафли для того, чтобы эта часть трубки быстрее охладилась.

Отвешивание веществ и взвешивание поглотительных аппаратов. Во время охлаждения задней части трубки точно отвешивают в фарфоровой или платиновой лодочке ¹⁾ анализируемое вещество ²⁾. Сильно гигроскопические вещества взвешивают, помещая вещество с лодочкой в пробирку с притертой пробкой.

Малолетучие вещества отвешивают непосредственно в лодочке. Легколетучие (в зависимости от степени летучести) отвешивают или

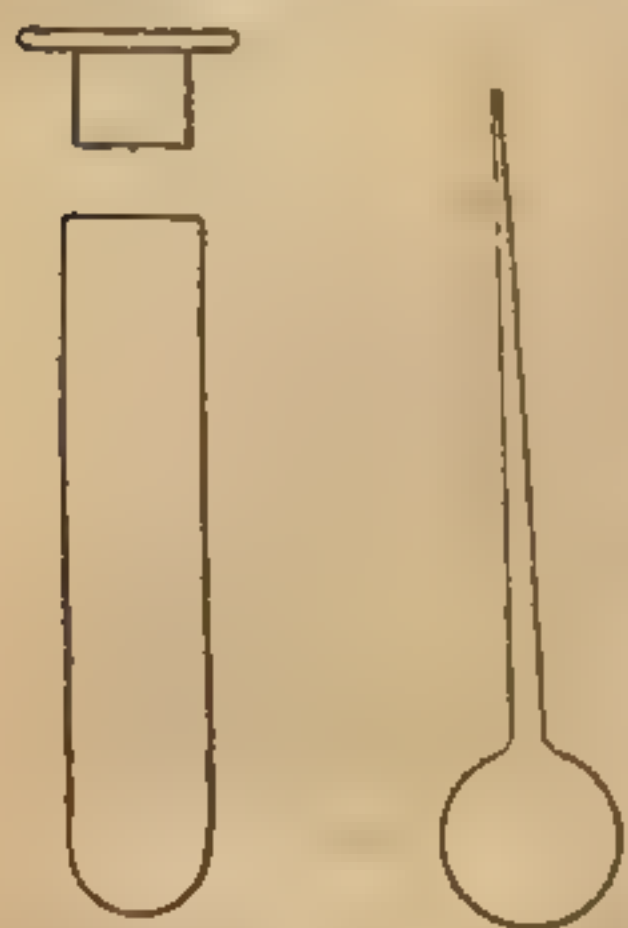


Рис. 54.

Рис. 55.

в стеклянной пробирочке, неплотно закрытой стеклянной пробкой (рис. 54) или же в ампулке (рис. 55). Последнюю наполняют следующим образом: шарик извешенной ампулки слегка нагревают над пламенем и погружают капилляр в анализируемую жидкость, при этом при охлаждении жидкость всасывается в шарик, тогда нагреванием удаляют следы жидкости, оставшиеся в капилляре. После этого ампулку запаивают, взвешивают и, только приступая к сжигению, обрезают кончик капилляра.

Как ампулку, так и пробирку помещают в лодочку таким образом, чтобы отверстие было направлено кверху.

Количество отвешиваемого вещества находится в зависимости от содержания в нем углерода и водорода. Обыкновенно достаточно от 0,15 до 0,2 гр.

Когда нужное для анализа вещество отвешено, его с лодочкой помещают в эксикатор ³⁾ и приступают к взвешиванию калнаппарата и U-образной хлоркальцевой трубки ⁴⁾. Для этого их обтирают чистым платком, снимают каучуки и стеклянные палочки и вытирают

¹⁾ Лодочку, предварительно прокаленную, после охлаждения (в эксикаторе) взвешивают сначала пустой, а потом с веществом; по разности веса узнается количество взятого для анализа вещества. Если лодочка после некоторого употребления покроется налетом окиси меди, то его удаляют кипячением с соляной кислотой.

²⁾ Вещество для анализа должно быть, если это позволяют его свойства, высушено до постоянного веса в сушильном шкафу или в вакуум-эксикаторе.

³⁾ Для этого лодочку ставят на пробку с вырезом, покрытую оловянной бумагой.

⁴⁾ Аппараты эти до взвешивания должны стоять, по крайней мере, $\frac{1}{2}$ часа в весовой комнате.

концы, чтобы на них не оставалось следов каучука. По окончании взвешивания аппараты снова закрывают каучуками.

Соединение отдельных частей аппарата для сожжения. Когда задняя часть трубки для сожжения вполне охладилась, тогда удаляют каучуковую пробку при *l* и к трубке последовательно присоединяют U-образную хлоркальцевую трубку (*m*), калинаппарат (*n*, *o*) и прямую хлоркальцевую трубку (*p*). Последние соединяют между собою при помощи хороших чистых каучуков, длиною в 3 см., таким образом, чтобы стеклянные трубки соприкасались друг с другом (соединение „в стык“).

Сожжение. Удалив каучуковую пробку при *g*, вынимают из трубки (при помощи крючкообразно изогнутой медной проволоки или стеклянной палочки) медную спираль (*q*), кладут ее на часовое стекло, осторожно вдвигают в трубку лодочку (*h*), затем спираль (*q*) и закрывают трубку той же каучуковой пробкой, после чего можно приступить к самому сожжению.

Если вещество не содержит азота, то регулируют пламя таким образом, чтобы трубка под *l* и $2\frac{1}{3} k$ была нагрета до слабого красного каления. Затем зажигают горелку, находящуюся под *g*. Когда медная сетка сильно нагреется, пропускают слабый ток кислорода (от 2—3 пузырьков в секунду) и постепенно зажигают горелки под не нагретой еще частью окиси меди, медленно приближая пламя к месту, где находится лодочка. Когда лодочка с веществом нагреется до соответственной температуры (различной в каждом отдельном случае), то начинается или испарение вещества, если оно летуче, или сухая перегонка, сопровождающаяся образованием летучих веществ. В последнем случае надо следить за тем, чтобы это разложение происходило при низкой температуре, и тем избежать возможности образования трудно сгорающего угля. В общем регулируют нагревание и пропускание кислорода таким образом, чтобы в калинаппарате появлялось не больше 3—4 пузырьков в секунду. Если выделяется большое количество пузырьков, то уменьшают пламя, находящееся под веществом, открывают кафли и уменьшают приток кислорода. Если бы при этом раствор едкого кали начал перетягиваться назад, тогда быстро пропускают ток кислорода. Когда выделение пузырьков в калинаппарате замедляется, тогда постепенно усиливают нагревание того места трубки, где находится вещество, зажигая горелки под лодочкой, и это продолжают в направлении к *i* до тех пор, пока все горелки не будут зажжены. При правильно проведенном сожжении горелки не будут зажжены. При правильно проведенном сожжении часть окиси меди вблизи *i* восстанавливается до красной меди, и в лодочке не остается или очень мало остается угля. При сжигании некоторых веществ нельзя избежать образования угля в лодочке, и последний сгорает только при сильном нагревании в токе кислорода.

В начале сожжения надо избегать сильного нагревания лодочки, так как это только содействует образованию трудно сгорающего кокса. Также и трубку надо нагревать только до темно-красного каления. При таком условии трубка не прогибается, и одна трубка может служить для очень многих анализов (до 50, а иногда и больше).

Когда вещество сгорело, и восстановленная медь опять окислилась, что узнают по выделению кислорода из аппарата ¹⁾, останавливают ток кислорода и пропускают медленный ток воздуха.

Конец трубки (для сожжения) при *l* не надо нагревать настолько, чтобы каучуковая пробка пригорала. Если в необогреваемом конце трубки для сожжения перед поглотительными трубками сгустится вода, то ее удаляют, поставивши горячий кафель, благодаря чему вода испаряется и увлекается током газов в хлоркальцевую трубку.

Самое сожжение обычно должно продолжаться от $\frac{3}{4}$ до 1 часа. По окончании сожжения аппараты разъединяют, закрывают их каучуками со стеклянными палочками, ставят в весовую комнату и через $\frac{1}{2}$ часа взвешивают, как это было описано выше. Трубку же для сожжения закрывают при *l* прямой хлоркальцевой трубкой *p* и охлаждают ее в печи, постепенно уменьшая пламя и гася горелки, при чем трубка остается закрытой кафлями. В трубке можно сейчас же произвести другое сожжение; но если ею долго не пользуются, то перед сожжением ее только надо короткое время прокалить в токе воздуха.

Сжигание веществ, содержащих азот. Если вещество содержит азот, то из трубки (для сожжения) удаляют часть окиси меди (*k*) (сантиметров на 10—11) и в этом месте помещают спираль (колбаску) из восстановленной медной сетки, длиною в 10—11 см. Восстанавливается она следующим образом: спираль накаливают в напаяльном пламени до темно-красного каления, после чего ее быстро вводят в толстостенную пробирку, содержащую несколько куб. см. метилового спирта. Выделяющиеся пары метилового спирта зажигают, если они сами не воспламенились, слабо подогревают пробирку до полного испарения метилового спирта и после того, как пламя потухло, пробирку моментально запирают пробкой, обернутой оловянной бумагой. После полного охлаждения пробирки спираль высушивают на часовом стекле при 130—140° ²⁾. Ход анализа при сжигании азотосодержащих веществ приблизительно тот же, как было

¹⁾ Что узнается с помощью тлеющей лучинки. Собственно, нет надобности пропускать кислород в поглотительные аппараты. Обыкновенно во время окисления меди кислородом в калиаппарате не выделяется больше пузырьков, и только после того, как вся медь окислилась, они опять появляются, после чего прекращают пропускание тока кислорода.

²⁾ Во избежание окисления спирали ее лучше всего высушить в небольшой толстостенной трубке в токе углекислоты.

описано выше. Но только к нагреванию восстановленной медной спирали ¹⁾ приступают лишь тогда, когда уже началось разложение вещества; тогда же начинают пропускать и кислород, который надо пропускать с такой быстротой, чтобы он весь тратился на сжигание вещества и благодаря этому не окислял медной сетки ²⁾.

Перед тем, как начать впускать кислород, можно пропускать очень медленный ток воздуха для того, чтобы при начале нагревания не перетянуло жидкости из кали-аппарата.

При сжигании взрывчатых веществ; напр., нитросоединений, их смешивают в лодочке с прокаленной, измельченной в порошок, окисью меди; при этом вместо фарфоровой лодочки применяют медную, более длинную.

Сжигание веществ, содержащих серу и галоиды. Если вещество содержит серу, то трубку наполняют вместо окиси меди хромовокислым свинцом ³⁾; сжигание при этом ведут так же, как выше описано. Здесь особенно надо следить за тем, чтобы хромовокислый свинец лишь слабо нагревался. Галоидо-(хлор-, бром-, иод-) содержащие вещества тоже сжигают при помощи хромовокислого свинца; если же сжигание ведут с окисью меди, то в переднюю часть трубки (на место восстановленной медной спирали ⁴⁾) помещают спираль из металлического серебра и насыпают небольшой слой серебряного порошка.

Процентное содержание углерода и водорода вычисляют по следующим уравнениям:

$$\%C = \frac{\text{вес } CO_2 \cdot 100 \cdot 12}{\text{навеска} \cdot 44}$$

$$\%H = \frac{\text{вес } H_2O \cdot 100 \cdot 2,015^5)}{\text{навеска} \cdot 18,015}$$

¹⁾ Она служит для восстановления могущих (при сжигании) образоваться окислов азота.

²⁾ Сжигание азотосодержащих веществ в токе кислорода требует большой осторожности и навыка. Начинаящему поэтому рекомендуется вести сжигание при закрытом стеклянном кране и лишь под конец пропускать кислород через трубку, погасив в то же время горелки под восстановленной медной сеткой.

Если вместо восстановленной медной сетки применять перекись свинца, то сжигание можно спокойно вести в токе кислорода. Для этого перекись свинца высушивают при температуре 170—180° и пропускают через нее в течение 2—3 часов ток сухой углекислоты, после чего ее насыпают в переднюю часть трубки в таком количестве, чтобы образовался слой в 10—12 см.; слой этот закрывают с обеих сторон пробками из асбеста. Трубку для сжигания берут более длинную и переднюю ее часть, содержащую перекись свинца, помещают в сушильном шкафу, нагреваемом при сжигании до 170—180°.

³⁾ С хромовокислым свинцом сжигают также и вещества, не содержащие этих элементов, если они сгорают особенно трудно.

⁴⁾ Если вещество не содержит азота.

⁵⁾ Вычисление удобно производить с помощью логарифмов, см. F. W. Küster: Logarithmische Rechentafeln für Chemiker.

Количественное определение азота.

Для количественного определения азота пользуются методом Дюма. Сущность метода заключается в том, что вещество сжигают с окисью меди в токе углекислоты и измеряют выделившийся азот, собирая его в градуированную трубку. Для этого готовят трубку для сжигания почти так же, как и для определений углерода и водорода. Только вместо фарфоровой лодочки берут медную, длиною в 12 см. Для получения угольной кислоты берут или аппарата Киппа, наполненный прокипяченным с водой мрамором и прокипяченной соляной кислотой, или же применяют небольшую трубку (а), длиною в 20 см. и диаметром в 15—20 мм., неплотно наполненную двууглекислым натрием; трубку ¹⁾ закрывают пробкой и соединяют ее с трубкой для сжигания, включив между ними шариковую трубку (b) ²⁾, как это изображено на рис. 56. Поглотительный аппарат Шиффа (i) ³⁾ соединен при помощи каучуковой трубки, снабженной зажимом, с трубкой для сжигания через изогнутую трубку. Затем в стаканчике (для взвешивания) отвешивают высушенное до постоянного веса вещество, приблизительно, в количестве от 0,1—0,2 гр. (в зависимости от содержания азота); его насыпают в фарфоровую чашечку и взвешивают стаканчик + оставшееся вещество ⁴⁾ Находящееся в чашечке вещество тщательно перемешивают с мелкой прокаленной окисью меди при помощи платинового или стеклянного шпателя и смесь осторожно вносят при помощи того же шпателя в медную лодочку, находящуюся на куске глянцевиной бумаги. Чашечку и шпатель ополаскивают небольшими количествами окиси меди. Окись меди берут в таком количестве, чтоб она наполнила всю медную лодочку. Приготовленную таким образом лодочку с веществом вносят в трубку для сжигания и соединяют последнюю с поглотительным аппаратом и с аппаратом для выделения угольной кислоты. Открыв зажим поглотительного аппарата, начинают нагревать небольшим пламенем двууглекислый натрий, при чем стеклянный кран поглотительного аппарата открывают, а шарообразную часть («грушу») ставят возможно ниже. Когда началось выделение угольной кислоты, тогда зажигают горелки под d, b и f также под $\frac{2}{3}$ f. Через 15—20 минут смотрят, вытеснен ли воздух из аппарата. Для этого градуиро-

¹⁾ Для более равномерного нагревания трубку покрывают проволоочной сеткой и нагревают ее небольшим пламенем.

²⁾ Шариковая трубка служит для собирания воды, образующейся при разложении двууглекислого натрия.

³⁾ Аппарат этот наполняют раствором 150 гр. едкого кали в 150 куб. см. воды: нижняя часть аппарата наполняется ртутью в таком количестве, чтобы уровень ее был выше верхней боковой трубки.

⁴⁾ Из разности взвешиваний узнают количество отвешенного вещества.

ванную трубку наполняют раствором едкого кали, подымая стеклянную грушу; кран закрывают и наблюдают, вполне ли поглощаются выделяющиеся пузырьки газа. Если последнее имеет место, то ток углекислоты уменьшают, наполняют градуированную трубку таким

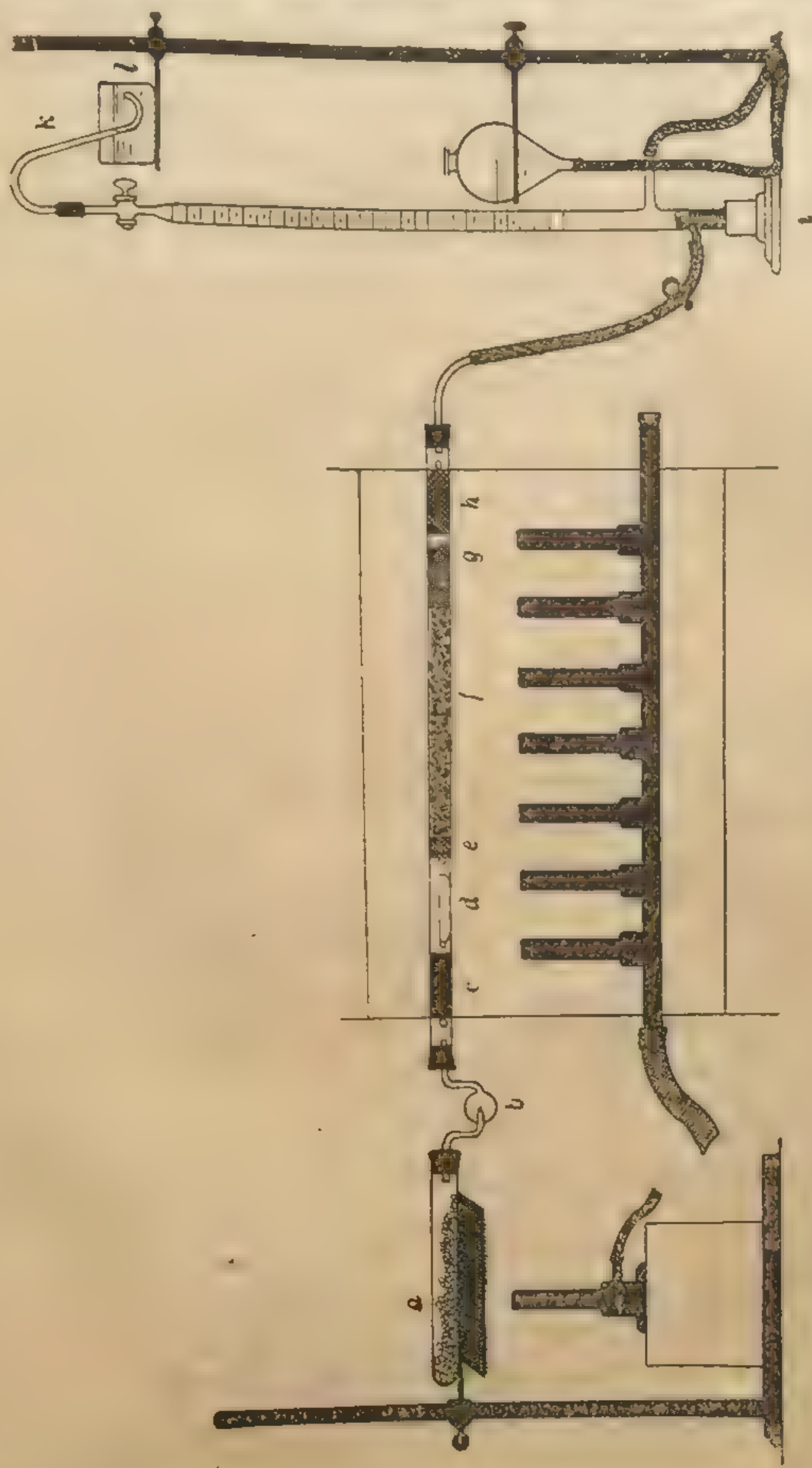


Рис. 56.

образом, чтобы едкое кали поднялось несколько выше крана, затем его запирают и стеклянную грушу ставят возможно низко. Зажигают горелки при (с) и продолжают нагревать в направлении к *f*, как это описано при определении углерода и водорода.

ванную трубку наполняют раствором едкого кали, подымая стеклянную грушу; кран закрывают и наблюдают, вполне ли поглощаются выделяющиеся пузырьки газа. Если последнее имеет место, то ток углекислоты уменьшают, наполняют градуированную трубку таким

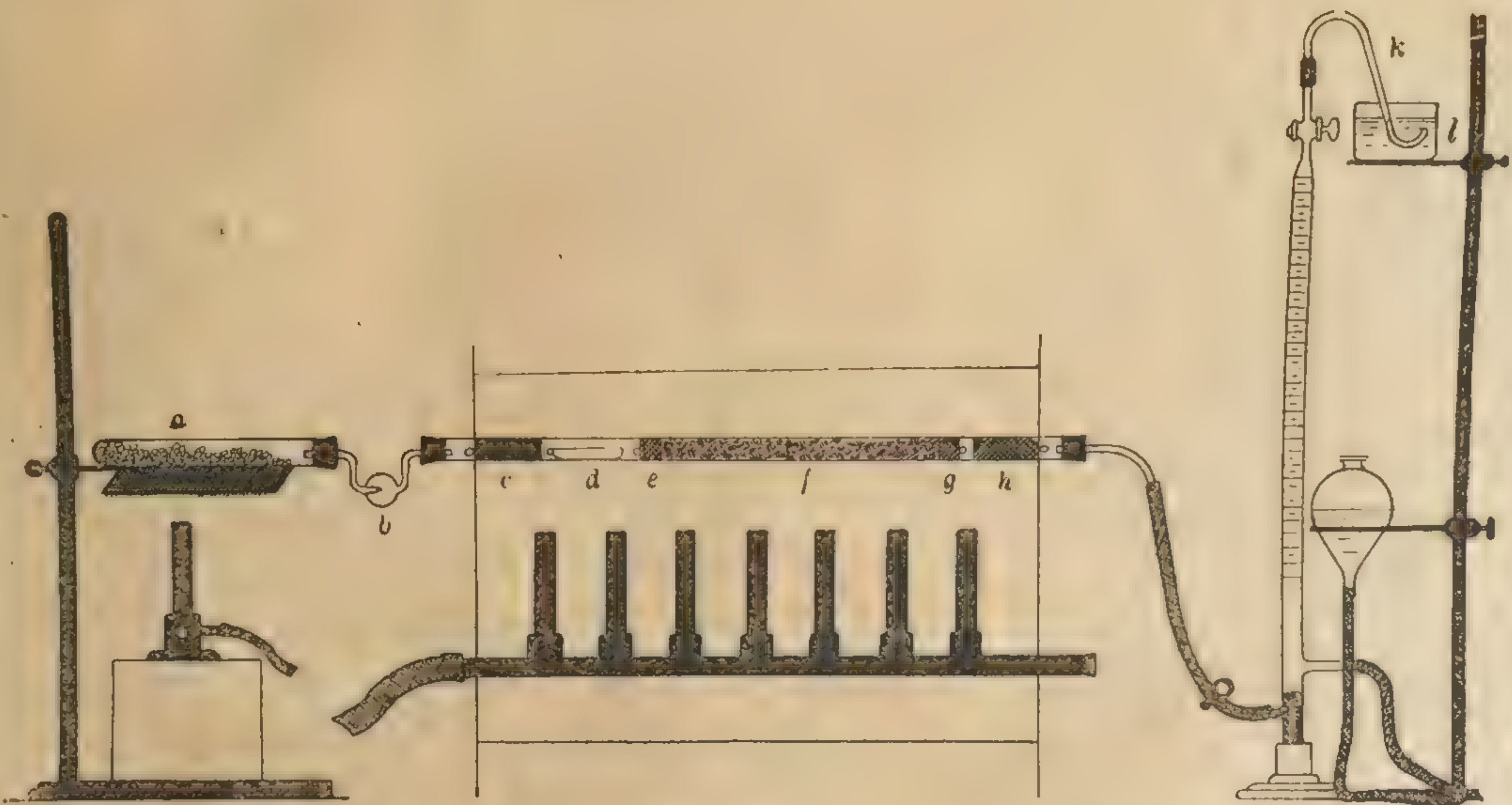


Рис. 56.

образом, чтобы едкое кали поднялось несколько выше крана, затем его запирают и стеклянную грушу ставят возможно низко. Запускают горелки при (e) и продолжают нагревать в направлении к f, как это описано при определении углерода и водорода.

II здесь выделение угольной кислоты и нагревание вещества надо так регулировать, чтобы выделение пузырьков шло равномерно и медленно. Быстрое пропускание угольной кислоты вредно, так как ведет к излишнему насыщению раствора едкого кали. Когда образование азота прекратилось, т.-е., когда незаметно выделение газа даже и при более долгом нагревании вещества, тогда весь азот вытесняют из трубки в поглотительный аппарат, пропуская более энергичный ток угольной кислоты. После этого запирают зажимом поглотительный аппарат и вынимают немедленно из трубки соединительную трубочку вместе с каучуковой пробкой при h . Грушу поднимают на такую высоту, чтобы уровни жидкостей в трубке и в груше находились на одной высоте, и аппарат оставляют на час спокойно стоять. Тогда отсчитывают объем, занимаемый выделившимся азотом ¹⁾. Если s — взятое количество вещества в граммах, v — объем азота, отсчитанный при температуре t° и высоте барометра, равной b мм., если w — упругость водяного пара в миллиметрах при t° , то процентное содержание азота p равно:

$$p = \frac{v \cdot (b - w) \cdot 0,12505}{760 \cdot (1 + 0,00367 \cdot t) \cdot s}.$$

Определение азота можно также вести в трубке для сжигания, запаивной с одного конца; трубку наполняют на 12 см. слоем магнетита ²⁾. За этим слоем помещают небольшую медную спираль, а за ней, последовательно: 1) небольшой слой зерновой окиси меди; 2) мелкую окись меди; 3) смесь вещества с окисью меди; 4) длинный слой зерновой окиси меди и, наконец, 5) восстановленную медную спираль. Метод этот несколько неудобен тем, что при каждом новом сжигании трубку приходится наполнять снова.

Окись меди, употреблявшуюся при определениях азота, нельзя применять при определениях углерода и водорода.

Количественное определение галоидов или серы по Кариусу.

Метод основан на том, что органическое вещество вполне окисляется при нагревании в запаивных стеклянных трубках с дымящей азотной кислотой. При чем, если вещество содержит серу, -- образуется серная кислота, определяемая взвешиванием в виде ебалиевой соли. В галоидосодержащих веществах освободившийся при окислении галоид связывается азотнокислым серебром (прибавляемым в трубку), образуя галоидное серебро.

¹⁾ Выделившийся азот лучше перевести в измерительную трубку (эвдиометр).

²⁾ Для выделения угольной кислоты.

Для определения по этому методу требуются:

1) Трубка из тугоплавкого стекла (запаянная с одного конца) длиной в 50 см., диаметром в 18—20 мм.

2) Трубочка для анализируемого вещества, длиной в 7 см., диаметром в 8 мм.

3) Воронка для вливания в трубку азотной кислоты; длина шейки воронки = 35 см.

4) Чистая дымящая азотная кисл.; уд. в. 1,52.

5) Твердое азотнокислосое серебро (при определении галоидосодержащих веществ).

6) Печь для нагревания запаянных трубок.

Анализ: В промытую и хорошо высушенную трубку для запайки вливают (при помощи воронки с длинной шейкой) 1,5—2 куб. см. дымящей азотной кислоты¹⁾. Затем туда же осторожно опускают на дно трубочку с отвешенным количеством вещества²⁾ таким образом, чтобы на нее не попала азотная кислота. Тогда трубку запайвают³⁾ и по охлаждении вкладывают в железную муфту, в печи для нагревания трубок. Нагревание⁴⁾ ведут постепенно, и когда температура поднимется до 250°, ее затем поддерживают около этого уровня в течение трех часов⁵⁾. Когда все вещество окислилось сполна, трубке дают остыть и только после полного охлаждения открывают ее так, как это описано на стр. 64. Содержимое трубки осторожно сливают в стакан; при чем, если анализируется вещество, содержащее серу, то образовавшуюся серную кислоту определяют в виде сернокислого бария⁶⁾ при анализе же галоидосодержащих веществ галоид определяется по весу галоидного серебра.

Литература: Weyl. „Die Methoden der organischen Chemie“, т. I, ч. общая. Leipzig. 1909 г., стр. 3—80. Lassar Cohn. Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, 4-е издание; Гаттерман. „Практика химика-органика“. Петроград Киев, 1912, стр. 65—112; Ullmann, Organisch-Chemisches Praktikum, стр. 122—140.

Об упрощенном элементарном анализе Деннштедта см.: Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse von M. Dennstedt. Hamburg, 1906 г., Meissners Verlag, 2-е изд.—О количественном определении галоидов и серы с перекисью натрия см. ст. Pringsheim'a: В. 36, 4244 (1903) и В. 38, 2459 (1905).—О количественном определении атомных групп см. книгу Hans'a Meyer'a. „Analyse und Konstitutionsermittlungen organischer Verbindungen“.

¹⁾ При определении галоидов предварительно в трубку насыпают от 0,5—1 гр. твердого азотнокислого серебра.

²⁾ Вещество для анализа измельчают и отвешивают в количестве от 0,15—0,2 гр.

³⁾ См. стр. 63.

⁴⁾ См. о нагревании под давлением, стр. 63.

⁵⁾ При анализе трудно разлагающихся ароматических веществ нагревание ведут в течение 5—6 часов при температуре 300°.

⁶⁾ См. Учебник аналитической химии; количественный анализ.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ.

Синтетические химико-фармацевтические препараты.

X в

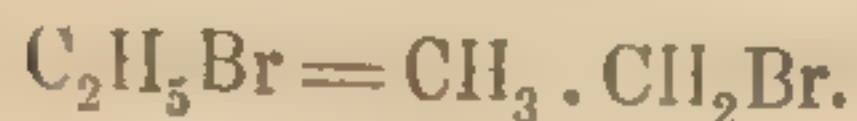
C_2H_5O

I.

В
крепко
прибав
темпера
80 гр.
того б
натрия
изогну
конец
примен
ставят
пламен
няется
испаре
будет
скающ
делите

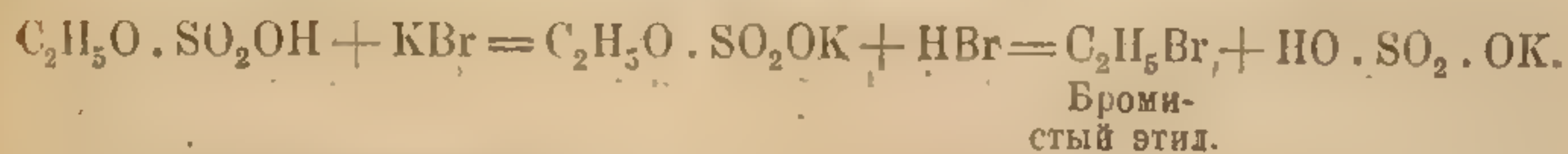
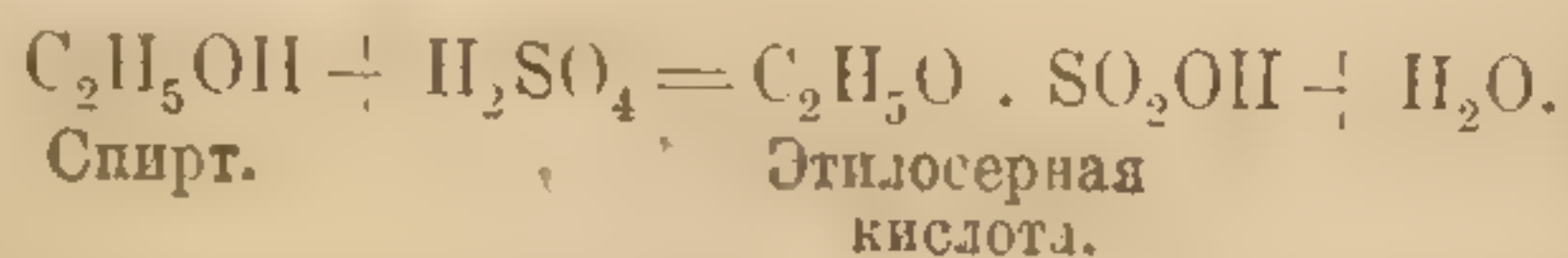
I. Жирный ряд.

I. Бромистый этил:



Бромэтан, этилбромид,
aether bromatus, aethylum bromatum.

Химический процесс:



I. Получение:

119 гр. бромистого калия,	30.
238 гр. крепкой серной кислоты,	60.
119 гр. спирта,	
80 гр. воды.	

В круглодонную колбу, емкостью в 1 литр, вливают 238 гр. крепкой серной кислоты, затем, при непрерывном перемешивании, прибавляют 119 гр. спирта. Теплую смесь охлаждают до комнатной температуры, прибавляют к ней осторожно, не прерывая охлаждения, 80 гр. ледяной воды, после чего туда же вносят 119 гр. мелкоистертого бромистого калия (или эквивалентное количество бромистого натрия). Колбу закрывают пробкой, в которую вставлена короткая изогнутая трубка, соединенная с длинным холодильником. На другой конец холодильника надет изогнутый форштосс, погруженный в колбу-приемник, в которую налито немного ледяной воды (рис. 57). Колбу ставят на небольшую песчаную баню, которую нагревают на большом пламени: при этом смесь сильно пенится, и бромистый этил перегоняется в приемник, падая под слой воды, предохраняющий его от испарения. Перегонку продолжают до тех пор, пока в приемник не будет уже переходить бромистый этил в виде капелек масла, опускающихся на дно. Полученный бромистый этил отделяют с помощью делительной воронки от воды и перегнавшегося спирта, сильно охла-

ждают снегом (3 части) с солью (1 часть) и прибавляют по каплям серной кислоты, пока последняя не начнет собираться на дне сосуда. Серная кислота очищает бромистый этил от небольшого количества эфира, который образуется в качестве побочного продукта. Тяжелый слой, т.-е. серную кислоту, содержащую в себе примесь эфира, отделяют от бромистого этила, бромистый же этил промывают два раза ледяной водой, высушивают хлористым кальцием и перегоняют на

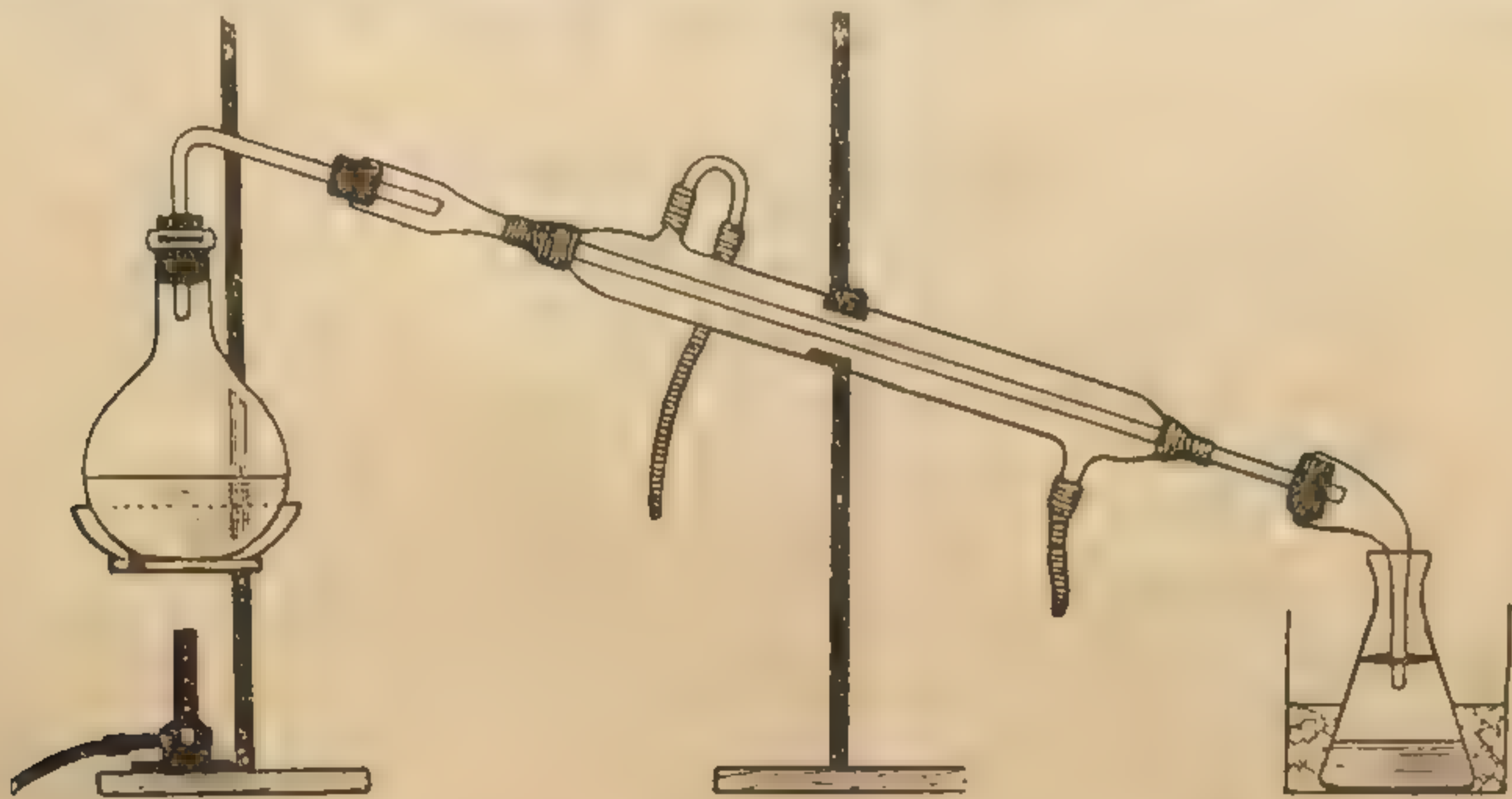


Рис. 57.

водяной бане. Дистиллат собирают в сухую колбочку, охлаждаемую толченым льдом или снегом. Если эфир и следы воды spolна удалены, то весь бромистый этил перегоняется между 38° — 42° . Если вначале не прибавить к смеси воды, то значительная часть бромистого водорода улетучивается, не вступая в реакцию, вследствие чего бромистого этила получается значительно меньше. Рекомендуется препарат сохранять в запаянной колбочке или в толстостенной склянке.

Выход около 86 гр. бромистого этила, т.-е. $79^0\%$ теоретического количества.

II. Получение:

- 900 куб. см. воды,
- 1500 » » крепкой серной кислоты,
- 1500 » » абсолютного спирта,
- 1100—1200 гр. бромистого калия.

К 900 куб. см. воды постепенно прибавляют 1500 куб. см. крепкой серной кислоты и после охлаждения медленной струей вливают 1500 куб. см. абсолютного спирта так, чтобы температура никоим образом не повышалась слишком сильно. По охлаждении прибавляют 1100 — 1200 гр. бромистого калия или эквивалентное количество (830—910 гр.) безводного бромистого натрия (если имеется $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ то берется соответственно меньше воды).

Вся смесь нагревается в 14-литровой колбе на песчаной бане до возможно низкой температуры, при которой еще происходит отгонка бромистого этила. Перегонка требует 8—9 часов. Отгоняющийся бромистый этил собирается под водой, промывается многократным встряхиванием с водой и сушится хлористым кальцием.

При этих условиях выход бромистого этила из бромистого калия или натрия от 90—95%.

Условиями хорошего выхода являются избыток этило-серной кислоты и возможно низкая температура реакции.

Свойства: Бромистый этил—бесцветная жидкость приятного запаха. Точка кипения 38,4°; уд. в. 1,476 при 15°. Более низкий удельный вес указывает на присутствие этилового эфира. При вдыхании больших количеств бромистый этил действует анестезирующим образом. Его также легко можно получить из спирта, брома и фосфора, но, полученный таким образом, он менее чист (непригоден для медицинских целей), так как продажный фосфор содержит мышьяк и серу, из которых образуются органические мышьяковые и сернистые соединения, от которых бромистый этил очень трудно очищается.

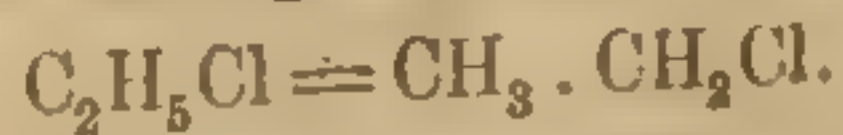
Испытание: 1. На присутствие посторонних органических соединений (сернистых, этиленовых, амиловых): при встряхивании равных объемов (5 куб. см.) бромистого этила и крепкой серной кислоты в пробирке с притертой пробкой, предварительно промытой серной кислотой, последняя не должна в течение часа окрашиваться в желтый цвет.

2. На содержание фосфорных соединений: при медленном испарении нескольких куб. см. бромистого этила не должен быть слышен чесночный запах.

3. На содержание бромистоводородной кислоты: при взбалтывании в небольшой делительной воронке равных объемов бромистого этила и воды, отделенный водный слой не должен иметь кислой реакции и не должен давать мути с азотнокислым серебром.

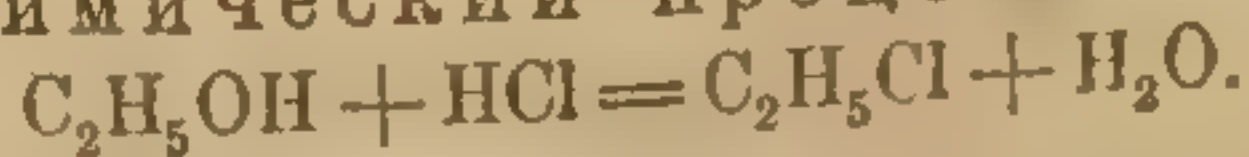
Литература: de Vrij. Jahr. 1857, 441; Riedel DRP.—52932; Frl. II, 551; Beilst. 1, 166; Holt, Journ. Chem. Soc. 107. 1489 (1915); Weston: Journ. Chem. Soc. 109. (1916) 1.

2. Хлористый этил:



Хлорэтан, этилхлорид,
aether chloratus

Химический процесс:

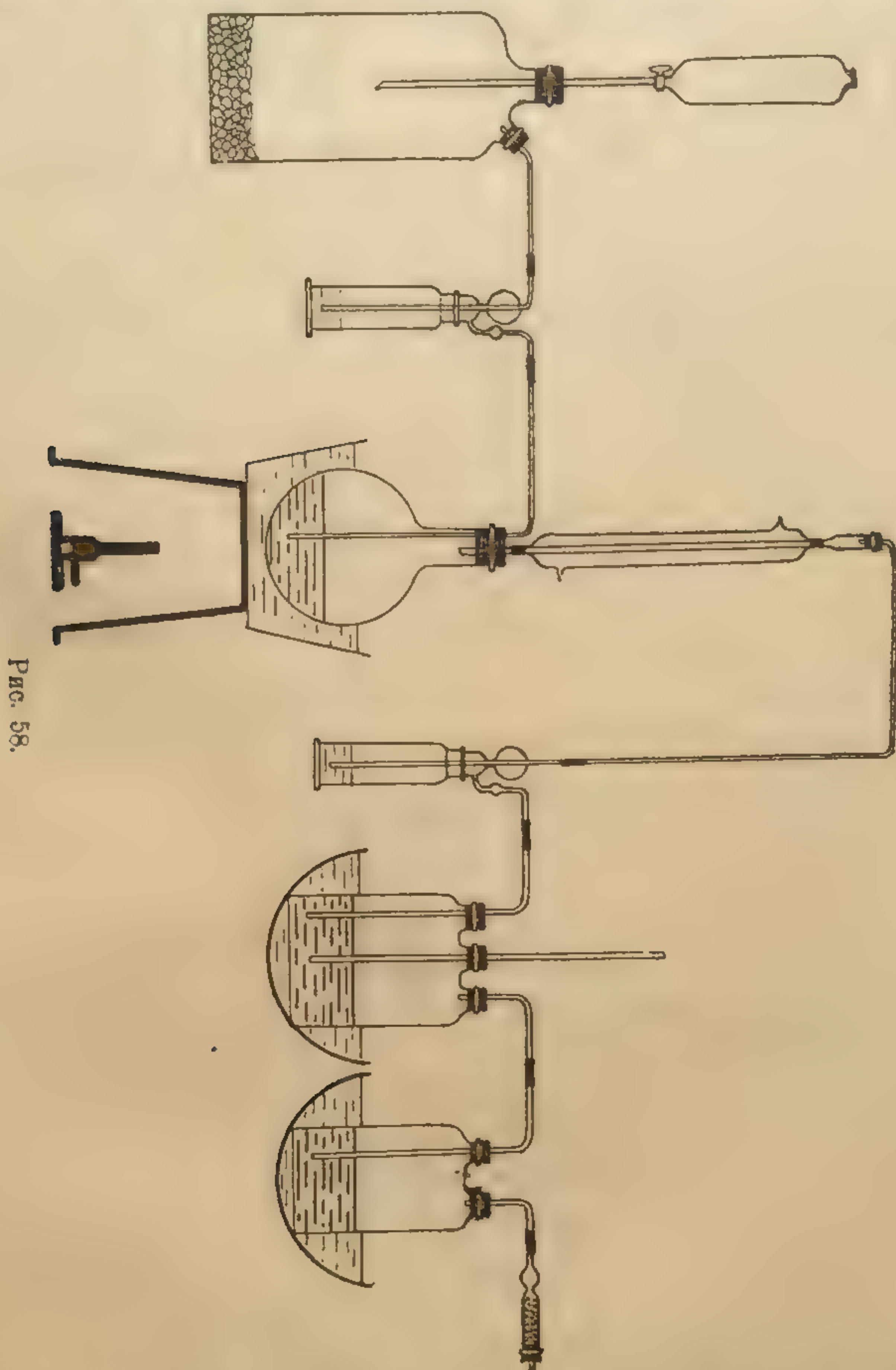


Получение:

250 гр. хлористого цинка,
3 × 500 куб. см. 95% спирта,
хлористый водород.

Приготовление синтетич. препаратов.

В колбу, соединенную с обратным холодильником, вносят 250 гр. хлористого цинка и 500 куб. см. 95⁰,₀-ного спирта; когда раствор нагреется на водяной бане до кипения, в него пропускают через



трубочку, доходящую почти до дна колбы, сильный ток хлористого водорода, предварительно высушенного серной кислотой. Хлористоводородный газ быстро поглощается, при чем спиртовой раствор, вначале мутный, благодаря присутствию белого вещества—хлорокиси

В колбу, соединенную с обратным холодильником, вносят 250 гр. хлористого цинка и 500 куб. см. 95%-ного спирта; когда раствор нагреется на водяной бане до кипения, в него пропускают через

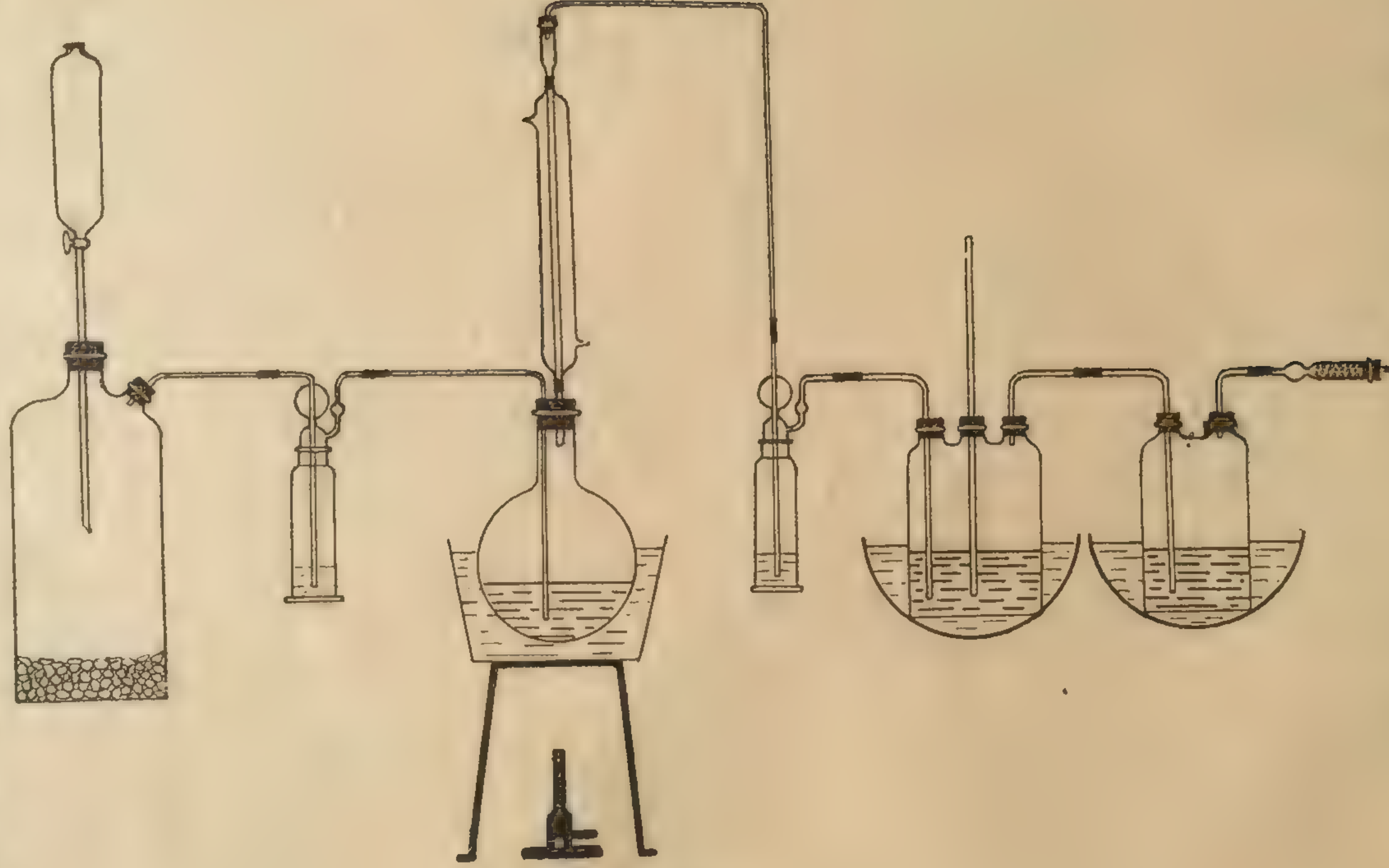


Рис. 58.

трубочку, доходящую почти до дна колбы, сильный ток хлористого водорода, предварительно высушенного серной кислотой. Хлористоводородный газ быстро поглощается, при чем спиртовой раствор, вначале мутный, благодаря присутствию белого вещества—хлорокиси

В круглодонной колбе, емкостью в пол-литра, нагревают на медной сетке до 140° смесь из 180 гр. крепкой серной кислоты и 100 гр. 90-градусного спирта. Колбу плотно закрывают пробкой с тремя отверстиями; в среднее отверстие вставляют термометр так, чтобы он был погружен в жидкость; через одно из боковых отверстий проходит суженная на конце трубка, также погруженная в жидкость и служащая для притока спирта из резервуара; в другое же боковое отверстие вставлена короткая изогнутая трубка, соединяющая колбу с холодильником¹⁾. Другой конец холодильника соединен с форштосом, погруженным почти до дна приемника, сильно охлаждаемого снегом с солью.

В качестве приемника берут тубулированную склянку, на тубус которой надевают каучук, отводящий в сторону несгустившиеся в жидкость пары эфира (рис. 59).

Когда температура смеси достигнет 140° , из резервуара непрерывно пускают спирт с такою скоростью, чтобы объем жидкости в колбе не изменился.



, Рис. 59.

Необходимо следить за тем, чтобы температура жидкости в колбе держалась между 140° и 145° ; в противном случае выход эфира уменьшается.

Перегонку прекращают, когда из резервуара вылит весь спирт (400 гр). При правильном ходе процесса, полученный жидкий дистиллат состоит из двух слоев: верхний содержит эфир, в нижнем же находится вода, спирт и сернистая кислота. Для выделения растворенного в воде и спирте эфира отгон встряхивают с равным объемом воды, приливают немного разбавленного раствора едкого натра, отделяют более легкий эфир от щелочной жидкости и перегоняют на бау-

¹⁾ Рекомендуется для лучшего охлаждения брать холодильник со змеевиком.

мановской водяной бане с предохранительной сеткой¹⁾ (рис. 60). Во избежание потери и воспламенения паров эфира, колбу, в которой производится перегонка, соединяют с холодильником-змеевиком.

При перегонке главная масса воды остается в перегонной колбе, а эфир с небольшой подмесью спирта и воды переходит в приемник. Полученный сырой эфир высушивают зерненым хлористым кальцием и перегоняют его еще раз в колбе с термометром на водяной бане с предохранительной сеткой; перегонку не доводят до конца, чтобы не перегнать остаток, содержащий много спирта.

Полученный таким образом эфир пригоден уже для многих целей, хотя в нем еще упорно удерживаются следы воды и спирта, полное удаление которых достигается с трудом. (См. ниже).

Эфир и вообще низкокипящие, огнеопасные жидкости (сероуглерод, нефтяной эфир и пр.) не следует сохранять в тонкостенных колбочках. Вследствие того, что эти жидкости легко испаряются, их надо держать плотно закупоренными, а при этом тонкостенные колбочки легко могут лопнуть, если только температура помещения поднимется на несколько градусов, так как упругость паров жидкости при этом сильно повышается. Для хранения таких веществ применяются исключительно толстостенные, хорошо закупоривающиеся сосуды.

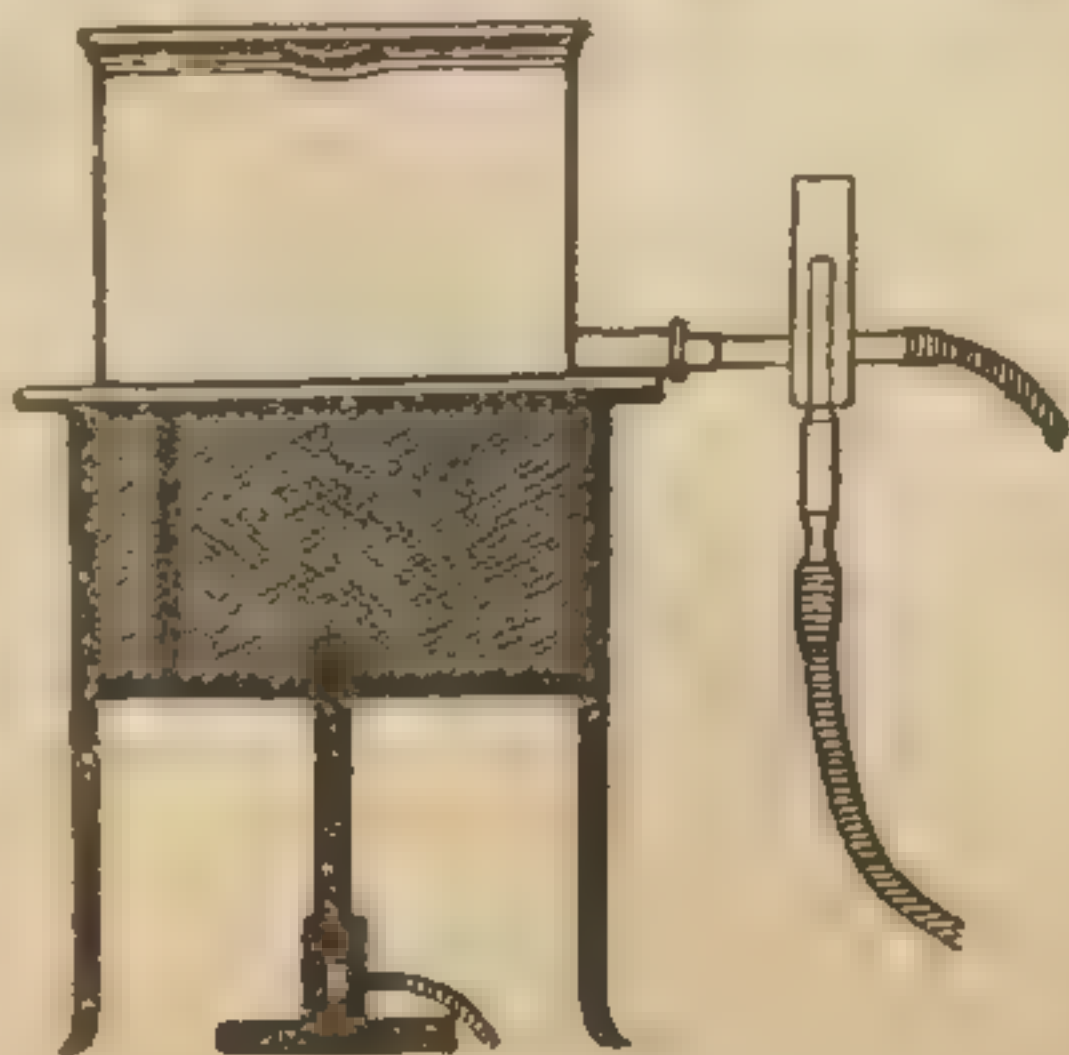


Рис. 60.

Приготовление абсолютного эфира.

Для получения эфира, не содержащего следов воды и спирта, полученный по указанному рецепту продукт (или продажный эфир) взбалтывают раза 4—5 с небольшим количеством воды и затем сушат зерненым хлористым кальцием около 12 часов. После этого сливают эфир в совершенно сухую колбу, прибавляют несколько тонких пластинок металлического натрия или лучше натриевой проволоки и колбу закрывают пробкой, через которую проходит открытая хлоркальциевая трубка. Когда выделение газа прекратится, эфир отгоняют от натрия из той же колбы с шариковым дефлегматором через абсолютно сухой холодильник. Во избежание поглощения воды из атмосферы не рекомендуется собирать дестиллат в открытом приемнике. Внутреннюю трубку холодильника соединяют при помощи пробки с тубулированной склянкой, охлаждаемой над воронкой током воды,

¹⁾ Нужно обращать внимание, чтобы во время перегонки было закрыто отверстие нижней части сетки, служащее для зажигания горелки.

а тубус—с хлоркальциевой трубкой (рис. 61). Колбу ставят на водяную баню с предохранительной сеткой. Первые капли эфира выливают.

Вследствие растворимости эфира в воде, довольно значительное количество его при этом способе очистки теряется.

По Stollé (B. D. Pharm. G. 1902. 12. 281) очищенный, таким образом, эфир удовлетворяет всем требованиям эфира *pro narcosi*. Обычно его сохраняют над металлическим натрием.

Свойства: Бесцветная, легкоподвижная жидкость с характерным запахом. Точка кипения 35° . Уд. вес $D_{15} = 0,720$. Не смешивается с водой; 100 объемов воды растворяют при 22° 8,11 объемов эфира,

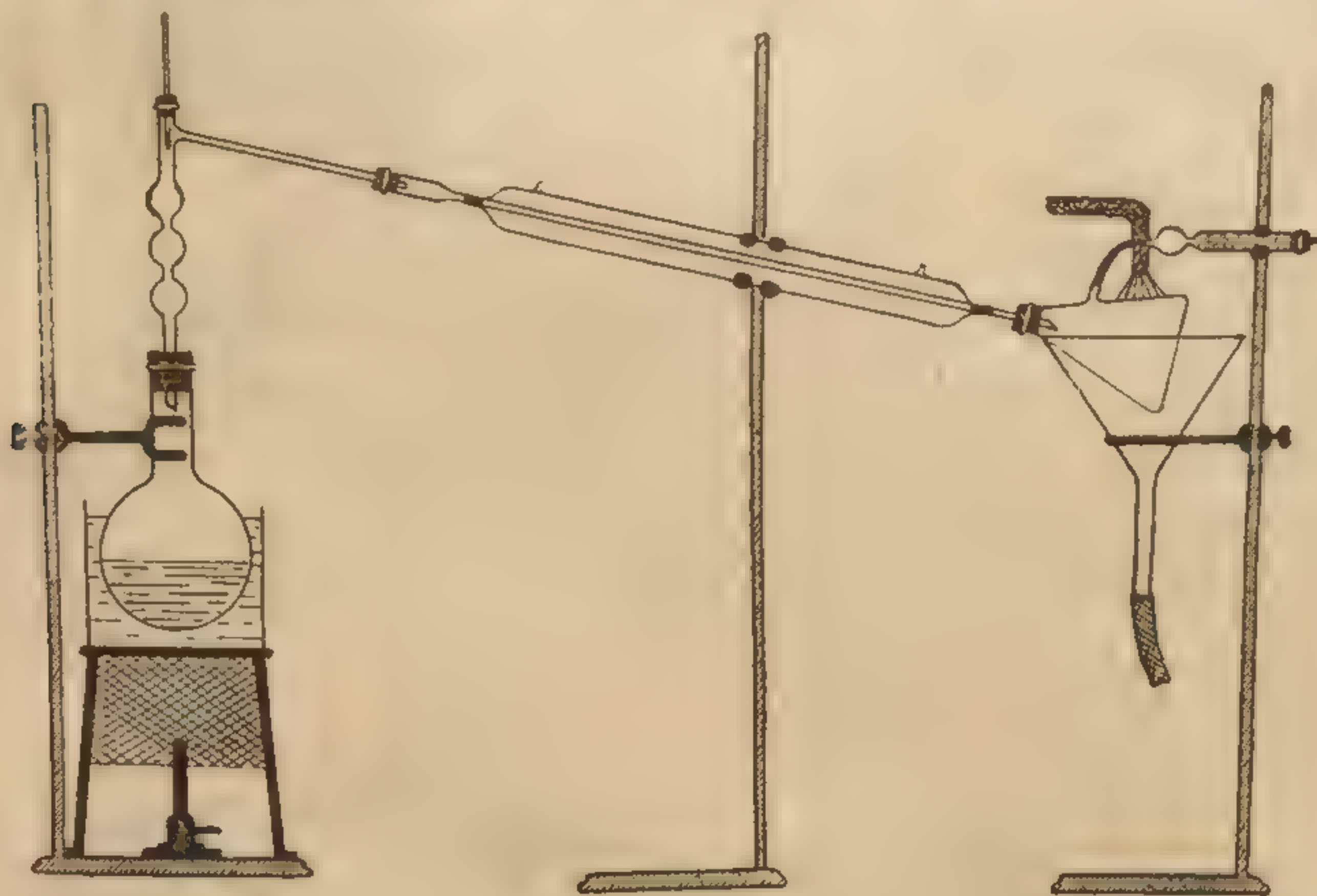


Рис 61.

а 100 объемов эфира — 2,93 объема воды. Растворимость повышается в присутствии спирта. Эфир смешивается во всех отношениях со спиртом; растворяется в крепкой соляной кислоте. Эфир легко воспламеняется и горит светящимся пламенем.

При вдыхании больших количеств он действует анестезирующим образом. Эфир часто содержит примеси кислот, воды, спирта, альдегида, перекиси водорода, озона и винилового алкоголя.

Испытание: 1. На присутствие кислот: 10 куб. см. эфира взбалтывают с 3 куб. см. воды; при этом водный раствор не должен давать кислой реакции.

2. На содержание воды: при смешении равных объемов эфира и сероуглерода смесь не должна мутиться.

3. На присутствие альдегида, перекиси водорода и озона: 10 куб. см. эфира с куском едкого кали ставят на 24 часа

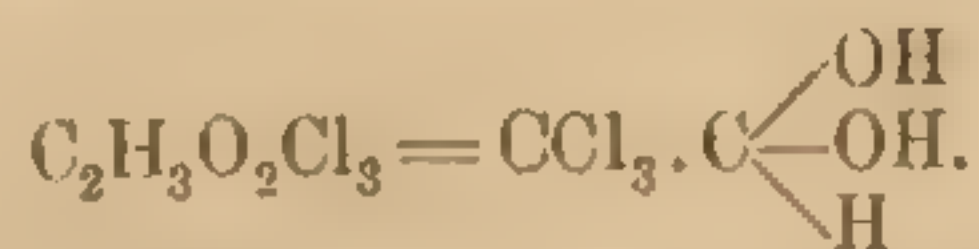
в темном месте в пробирке с притертой пробкой; при этом ни жидкость, ни едкое кали не должны окрашиваться в желтый цвет.

4. На присутствие спирта: 20 куб. см. эфира встряхивают с 5 куб. см. воды и к водному слою прибавляют каплю едкого кали и 2 капли $\frac{1}{10}$ N раствора иода в иодистом калии. Смесь нагревают; появляющийся при этом запах иодоформа и выделившиеся по охлаждении желтые кристаллы указывают на присутствие спирта.

5. На содержание винилового алкоголя: более старые препараты эфира следует испытывать на примесь винилового алкоголя. 9 куб. см. насыщенного на холоду раствора двууглекислого калия смешивают с 2 куб. см. насыщенного на холоду раствора сулемы. 10 куб. см. приготовленного таким образом раствора встряхивают 10—20 минут с 50 куб. см. испытуемого эфира и смеси дают отстояться. Если эфир содержит виниловый алкоголь, жидкость мутнеет и затем выделяется белый аморфный осадок, представляющий соединение сулемы с виниловым алкоголем.

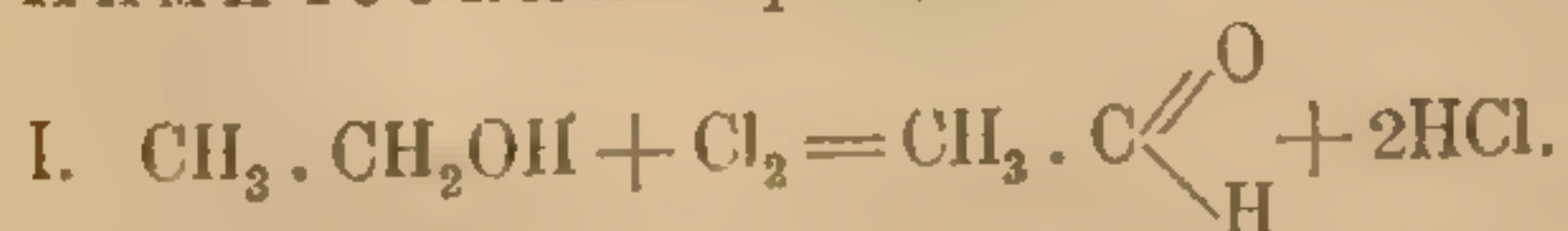
Литература: Boullay, Journ. d. Pharm. 1, 97; Norton, Prescott, Am. chem. J. 6, 243; Peter, Ber. 32, 1421; DRP. 124230; Kraft, Ber. 26, 2829. — Об очищении эфира см. DRP. 124230; — о получении эфира по способу Крафта и Росса из спирта и бензолсульфокислоты см. DRP. 69115; — о получении эфира по способу J. W. Harris'a из ацетиленов через этилен—этилосерную кислоту см. амер. пат. 711565.

4. Хлоральгидрат:

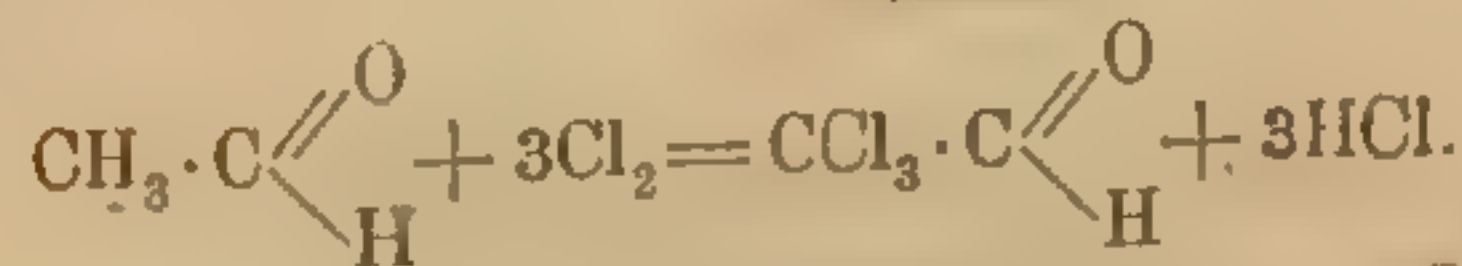


Chloralum hydratum.

Химический процесс:

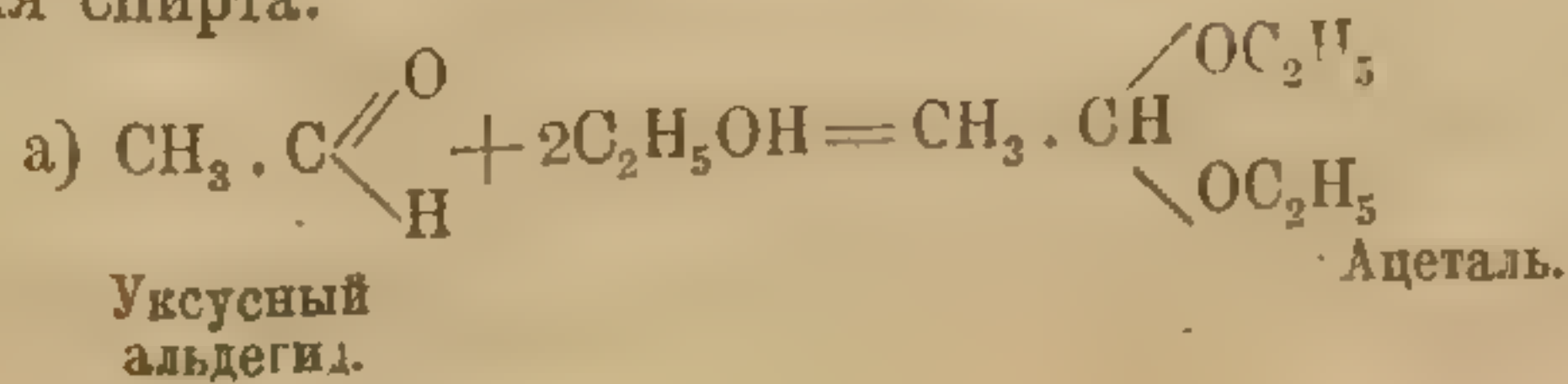


Уксусный
альдегид.



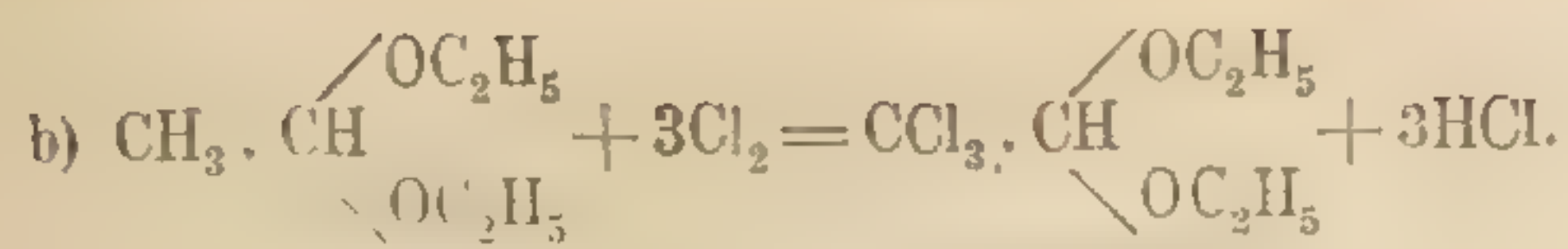
Хлораль.

Промежуточные реакции, получающиеся при процессе хлорирования спирта:

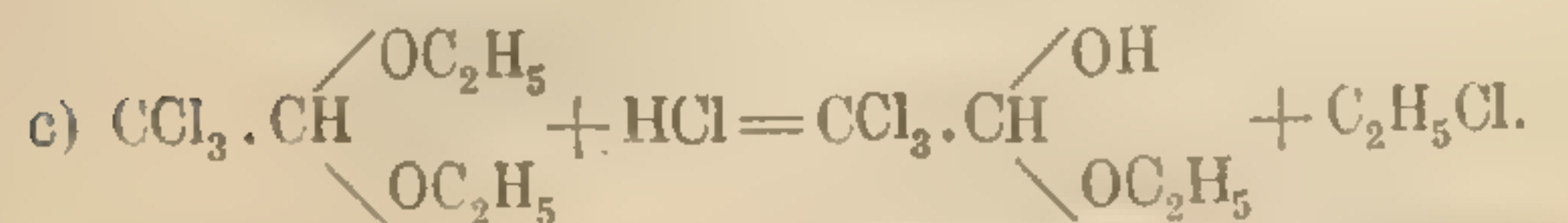


Уксусный
альдегид.

Ацеталь.

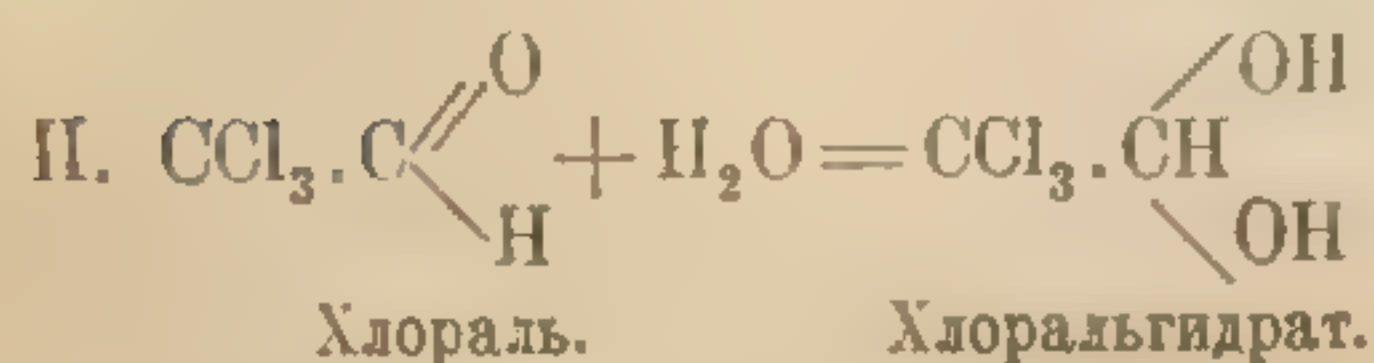


Трихлорацеталь.



Хлоральалкоголят.

Хлористый
этил.



Хлораль.

Хлоральгидрат.

I. Получение хлораля:

400 гр. 95%-ного спирта,

5 гр. кристаллического хлорного железа, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$.

По Пэджу (Lieb. Ann. 225, 209) хлорирование спирта в присутствии хлорного железа идет быстрее и выходы хлораля получаются лучшие.

В круглодонную колбу с коленчатым горлом вносят 5 гр. кристаллического хлорного железа ($\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$) и вливают 400 гр. 97%

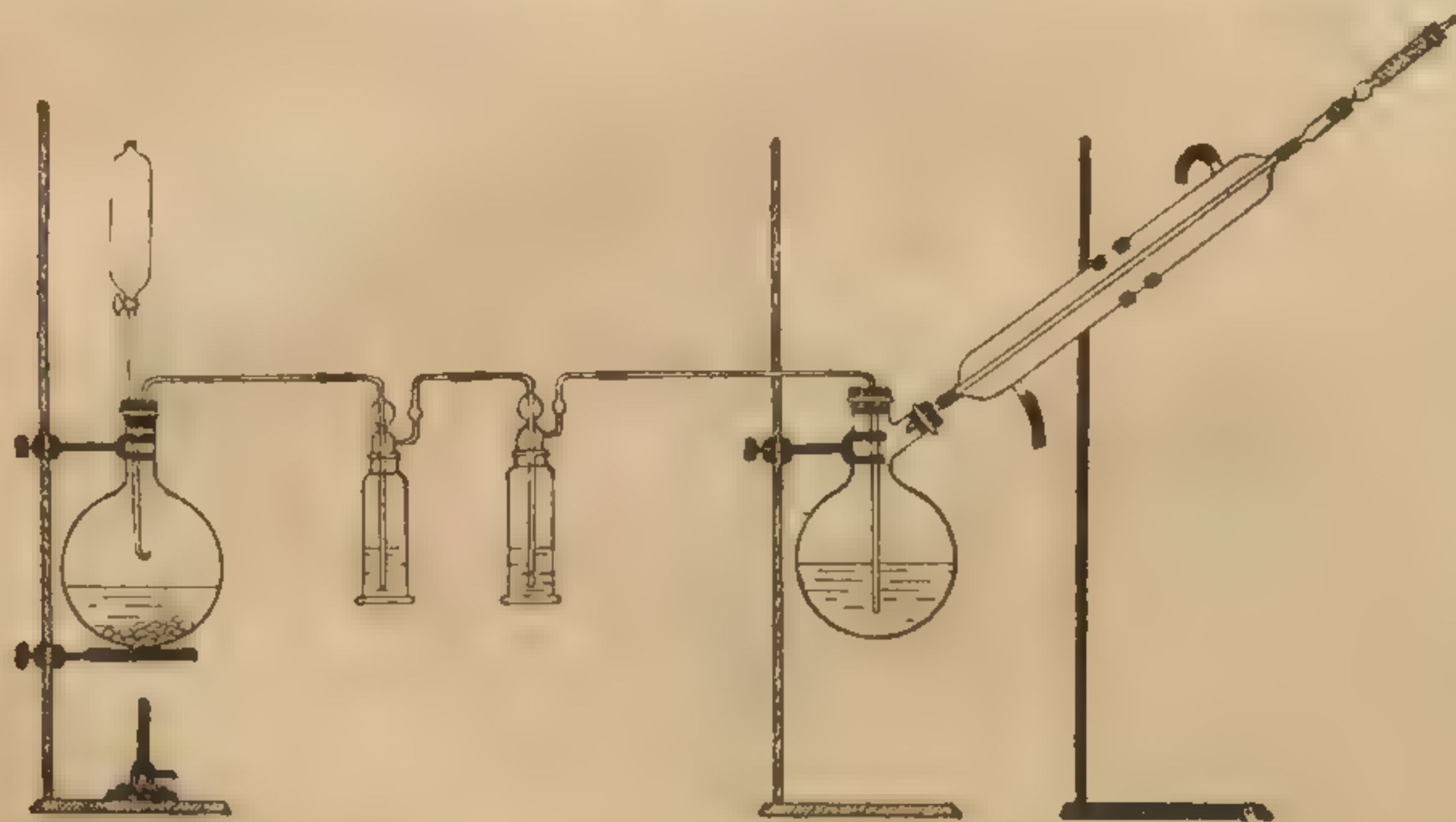


Рис. 62.

спирта. Боковое колено горлышка колбы (рис. 62) соединяют с обратным холодильником; через прямое проходит длинная трубка, доходящая почти до дна колбы и соединенная с аппаратом для получения хлора. В колбу пропускают хлор, предварительно промытый водой¹⁾

¹⁾ При промывании хлора водой надо следить за тем, чтобы трубки не закупоривались выделявшимся гидратом хлора, который может получиться при охлаждении до 0°.

и высушенный серной кислотой. Вначале колбу охлаждают снегом или льдом, затем нагревают на водяной бане до 100° . При начале реакции выделяется в большом количестве хлористый этил, а затем газы, содержащие угольную кислоту. Пока содержимое колбы охлаждается, спирт очень быстро поглощает хлор, сильно увеличивается в весе и выделяет слой водной соляной кислоты.

При нагревании большие количества соляной кислоты улетают, и вес уменьшается.

По окончании реакции смесь подвергают перегонке и собирают фракцию от 94° — 97° . Для получения чистого хлорала фракцию эту нагревают в колбочке с обратным холодильником с равным объемом крепкой серной кислоты до тех пор, пока не перестанут выделяться пары хлористого водорода. Когда это достигнуто, отделяют хлораль от серной кислоты и подвергают перегонке. Очищенный, таким образом, хлораль (еще лучше—после одной перегонки над небольшим количеством углекислого кальция) уже может служить для получения хлоральгидрата.

Свойства: Хлораль представляет жидкость, так как $97,7^{\circ}$; уд. в. при 0° —1,54175, при $9,4^{\circ}$ —1,52813; он легко растворим в воде. Крепкие растворы щелочи разлагают хлораль (уже на холоду) на хлороформ и соль муравьиной кислоты.

II. Получение хлоральгидрата:

100 ч. хлорала,
12 ч. воды.

К 100 частям чистого хлорала прибавляют 12 частей воды; сильно разогревшуюся при этом смесь медленно охлаждают. Когда температура смеси достигает 30° — 35° , выделяются кристаллы хлоральгидрата.

Свойства: Хлоральгидрат представляет белые кристаллы уд. в. 1,901, плавящиеся при 57° . В воде он очень хорошо растворим (при обыкновенной температуре 1 часть воды растворяет 3 части хлоральгидрата) и дает слабо-кислую реакцию. Он растворим также в алкоголе и эфире; в петролейном же эфире, бензоле, хлороформе и сероуглероде он растворяется лишь при нагревании.

Испытание: Чистоту препарата узнают по его температуре кипения; при нагревании на платиновой пластинке он не должен оставлять никакого остатка.

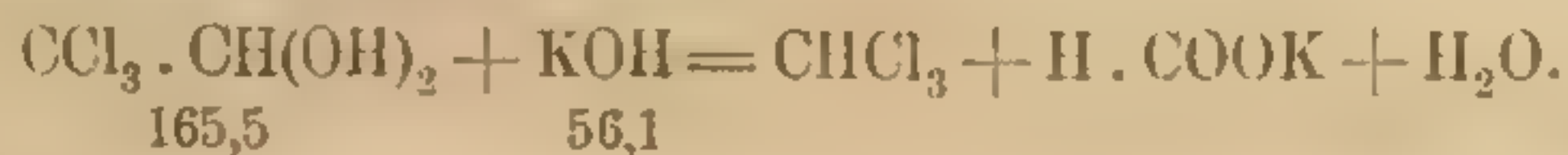
1. На присутствие хлоральалкоголята: при нагревании на платиновой пластинке улетающие пары не должны воспламеняться. Хлоральгидрат должен целиком быстро растворяться в воде, не выделяя при этом капелек масла.

При слабом нагревании 1 гр. хлоральгидрата с 1 куб. см. азотной кислоты уд. в. 1,4 не должно быть желтого окрашивания и выделения красных паров.

2. На содержание соляной кислоты и хлористых соединений: алкогольный раствор хлоральгидрата (1:10) не должен давать мути с азотнокислым серебром.

3. На присутствие посторонних органических хлорных соединений: при нагревании хлоральгидрата с чистой крепкой серной кислотой должно наступить разложение на хлораль и воду без окрашивания в коричневый цвет.

Количественное определение: содержание хлоральгидрата может быть определено объемным путем. Для этой цели отвешивают точно от 2 до 3 гр. вещества, растворяют в малом количестве воды, прибавляют от 20—30 куб. см. нормального раствора едкого кали, слегка нагревают и избыток щелочи титруют нормальным или $\frac{1}{10}$ нормальным раствором соляной кислоты. Каждый куб. см. нормального раствора едкого кали, который был употреблен на разложение хлоральгидрата, соответствует 0,1655 гр. чистого $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$, согласно следующего уравнения:



Литература: A. Page, Lieb. Ann. 225, 209; DRP 26955; A. Winther I, 41.

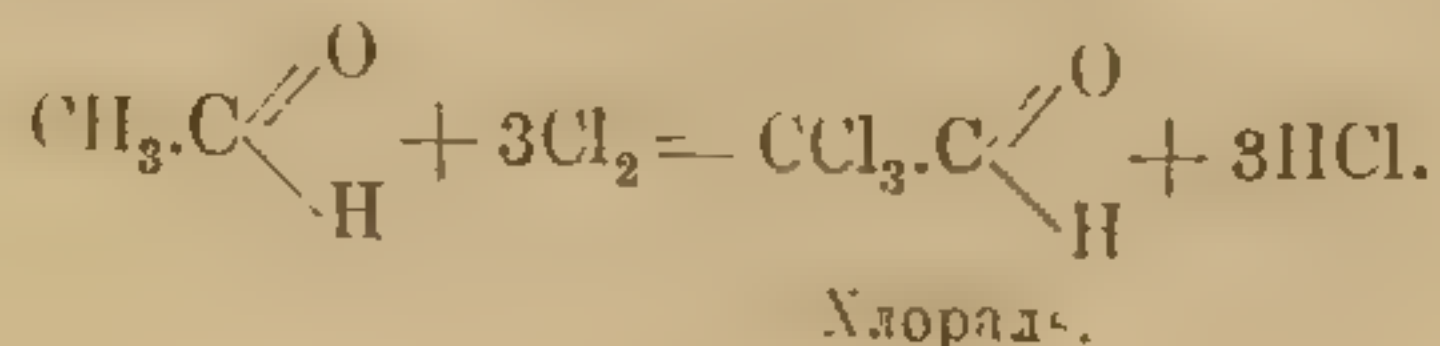
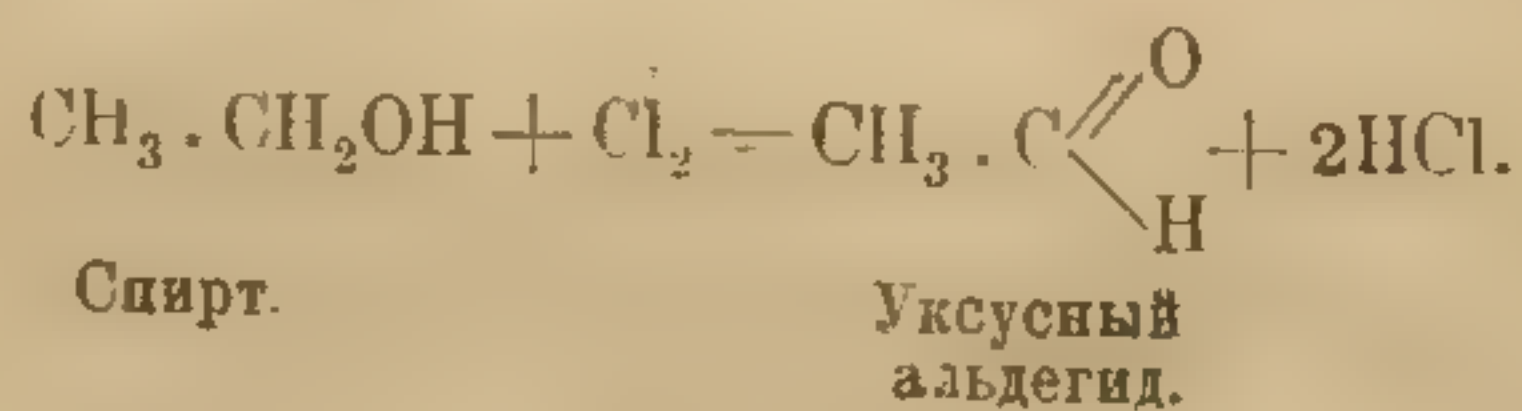
5. Хлороформ:

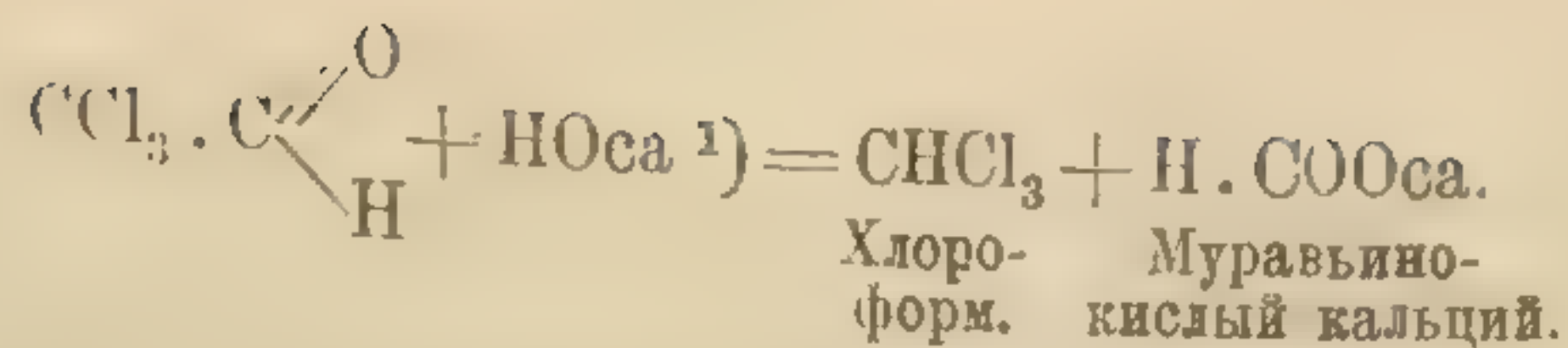


Трихлорметан, chloroformium.

а) Химический процесс при получении хлороформа из спирта:

Образование хлороформа объясняется наиболее просто, если принять, что хлорная известь $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ действует так же, как те вещества, соединением которых она добывается, т.-е. как хлор и известь, при чем процесс распадается на следующие фазы:



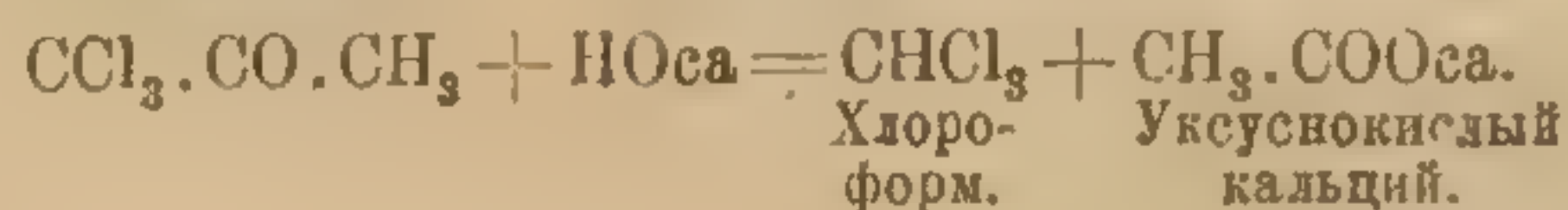
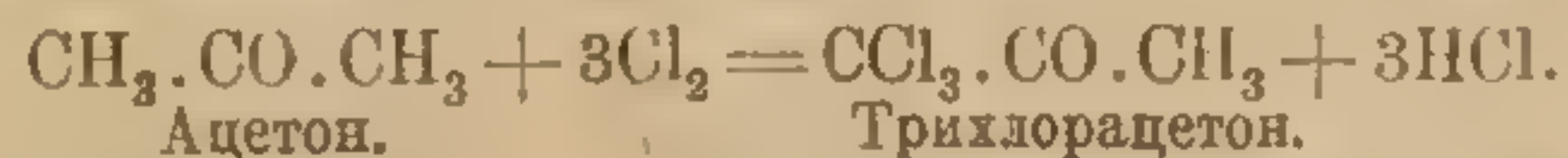


Получение хлороформа в лабораторном масштабе:

30 гр. спирта,
550 гр. хлорной извести,
1100 гр. воды.

В круглодонную колбу, емкостью в 3 литра, вносят 550 гр. хлорной извести, 1100 куб. см. воды и 30 гр. спирта; смесь хорошо встряхивают, затем колбу соединяют с длинным холодильником и осторожно нагревают ее на сетке. Как только начинается реакция (около 80°), пламя удаляют. Без дальнейшего нагревания хлороформ перегоняется в приемник, вследствие выделения тепла при самой реакции. Отгон состоит из двух слоев: нижнего, представляющего хлороформ, и верхнего, водного, в котором растворено немного спирта и хлороформа. Для выделения растворенного в верхнем слое хлороформа весь отгон разбавляют в делительной воронке водой и прибавляют к нему очень разведенный раствор соды; нижний слой отделяют от верхнего и промывают еще раз равным объемом воды. Тщательно отделенный слой хлороформа (около 20 гр.) сушат 24 ч. безводным хлористым кальцием и после этого перегоняют на водяной бане.

б) Химический процесс при получении из ацетона:



Получение:

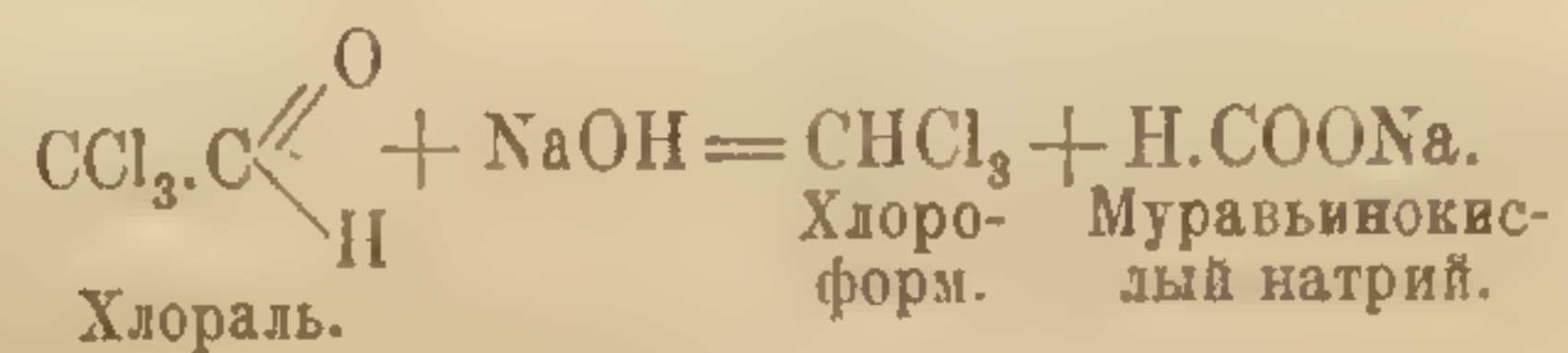
275 гр. хлорной извести (33% хлора),
800 гр. воды,
22 гр. ацетона и 70 куб. см. воды.

В колбу, соединенную с нисходящим холодильником, вносят 275 гр. хлорной извести, содержащей 33% хлора, и 800 гр. воды; к смеси медленно прибавляют раствор 22 гр. ацетона в 70 куб. см. воды. Реакция идет без нагревания и только в конце приходится нагревать, чтобы удалить последние остатки хлороформа. В приемнике, все время охлаждаемом, получается 2 слоя: верхний водный, содержащий немного ацетона и хлороформа, нижний же представляет собою так называемый сырой хлороформ. Последний отделяют в дели-

¹⁾ Символ элемента, изображенный таким образом, означает эквивалентный вес его, так что ca = $\frac{1}{2}$ Ca.

тельной воронке от водного слоя, промывают крепкой серной кислотой (при этом разрушаются сопровождающие хлороформ примеси, как, напр., хлорированный ацетон и др.). Промывание повторяют до тех пор, пока серная кислота не будет оставаться совершенно бесцветной. Тогда хлороформ отделяют от нее делительной воронкой, промывают его несколько раз разбавленным раствором соды, сушат хлористым кальцием и перегоняют на водяной бане.

с) Химический процесс при получении из хлораля:



Получение:

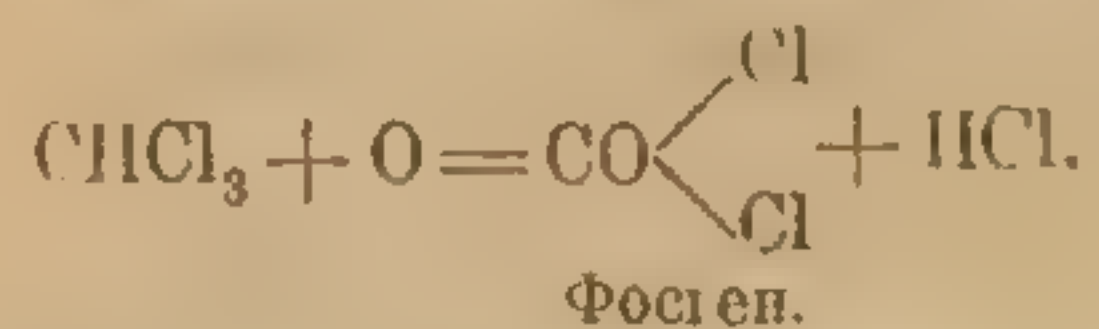
100 ч. хлораля,

150 ч. едкого натра.

В дистилляционную колбу, соединенную с холодильником, вливают 100 частей хлораля и медленно прибавляют 150 частей 15%-ного раствора едкого натра. Затем перегоняют выделившийся хлороформ в приемник, хорошо охлаждаемый снаружи водой, и дистиллат очищают вышеуказанным способом.

Свойства: Хлороформ представляет бесцветную, нейтральной реакции жидкость, сладковатого запаха и вкуса. Химически чистый хлороформ кипит при 760 мм. давл. при $62,05^{\circ}$; уд. в. его при 10° — 1,5088; при 15° — 1,502; при $17,75^{\circ}$ — 1,497; при 20° — 1,4936.

Чистый хлороформ для врачебных целей не применяется, так как под влиянием воздуха и света он разлагается на фосген и хлористый водород по следующему уравнению:



Вследствие этого его употребляют в смеси со спиртом, мешающим вышеописанному разложению. Спирта прибавляется от 0,5—1,0%. Прибавление его понижает, однако, точку кипения и уд. в. хлороформа. Хлороформ с содержанием до 1,0% спирта кипит между 60°—62°; уд. в. его при 15° от 1,485 до 1,489. Хлороформ смешивается во всех отношениях со спиртом, эфиром, сероуглеродом и эфирными маслами. Крепкая серная кислота не действует на него при обыкновенной температуре.

Хлороформ следует сохранять в темных и герметически закрытых сосудах.

Испытание:

1. На примесь кислоты: 5 куб. см. воды, подкрашенной каплей синей лакмусовой настойки, не должны изменять окраски от взбалтывания с двойным объемом хлороформа.

2. На примесь хлористого водорода и альдегида: при встряхивании 2 куб. см. хлороформа с равным объемом раствора азотнокислого серебра (1:40) не должна появляться белая муть в течение 24 часов (соляная кислота) и не должно замечаться выделение металлического серебра (альдегид).

3. На присутствие свободного хлора: хлороформ не должен приобретать окраски при взбалтывании с равным объемом раствора иодистого калия (1:20).

4. На примеси других хлористых соединений: при частом взбалтывании 20 частей хлороформа с 15 частями крепкой серной кислоты в склянке с притертой пробкой, предварительно вымытой хлороформом и крепкой серной кислотой, не должно появляться никакого окрашивания в течение 1 часа.

Если же хлороформ содержит другие хлористые соединения, то серная кислота окрашивается в интенсивно-желтый или коричневый цвет.

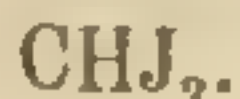
5. На примесь четыреххлористого углерода: 20 куб. см. хлороформа не должны давать мути или кристаллического осадка с раствором 3-х капель анилина в 5 куб. см. бензола. В случае присутствия четыреххлористого углерода получается осадок фенилмоcheвины.

6. На примесь спирта в химически чистом абсолютном хлороформе: а) слабый раствор марганцовокислого калия не должен обесцвечиваться от прибавления одного куб. см. хлороформа;

б) если налить в пробирку 1 куб. см. хлороформа, прибавить туда 10 куб. см. не очень концентрированного раствора иода в иодистом калии, а затем по каплям раствор едкого кали до тех пор, пока не исчезнет коричневый цвет иода, то не должен появиться желтый кристаллический осадок иодоформа, легко узнаваемый по своему характерному запаху.

Литература: Liebig; Pogg. Ann. (1831) 23, 414; Soubeiran: Ann. chim. phys. (1831) [2] 48, 131; Belohoubek, Lieb. Ann. (1873) 165, 349; Goldberg, Journ. prakt. Chem. N. F. (1881) 24, 114; Techn. Jahresb. f. 1886, 428; Orndorff, Jessel, Am. Chem. j. 10, 365.—О получении хлороформа электролитическим путем см. ст. Wäser'a: Chem. Ztg 1910, 141. — О получении хлороформа в твердом виде см. амер. пат. 925658 и DRP 220326:—см. также DRP 120237.

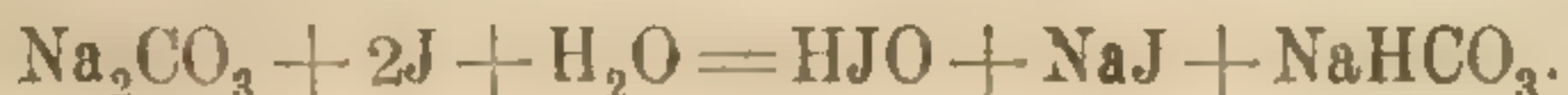
6. Иодоформ:



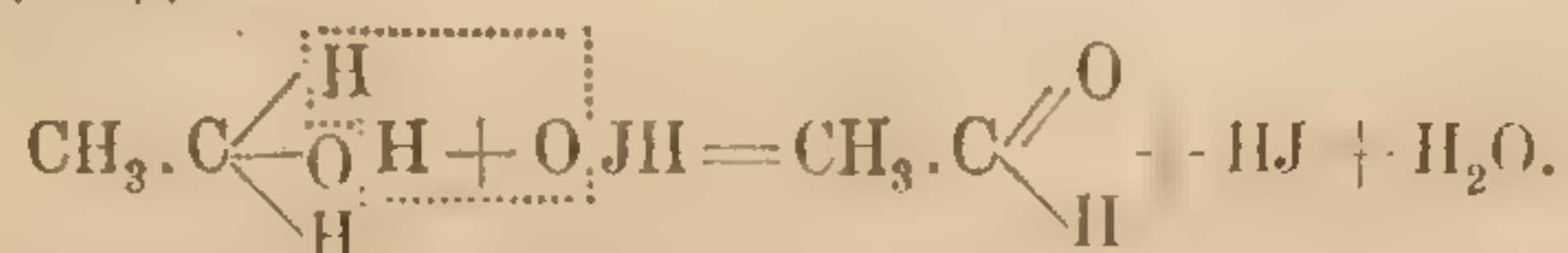
Триодметан, jodoformium.

Химический процесс:

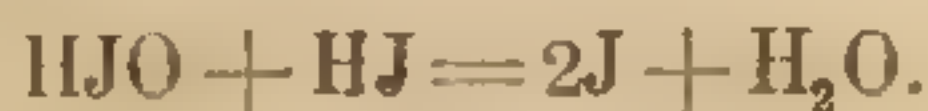
Хотя химический процесс образования иодоформа в его отдельных стадиях не вполне выяснен, однако, весьма вероятна, следующая схема:



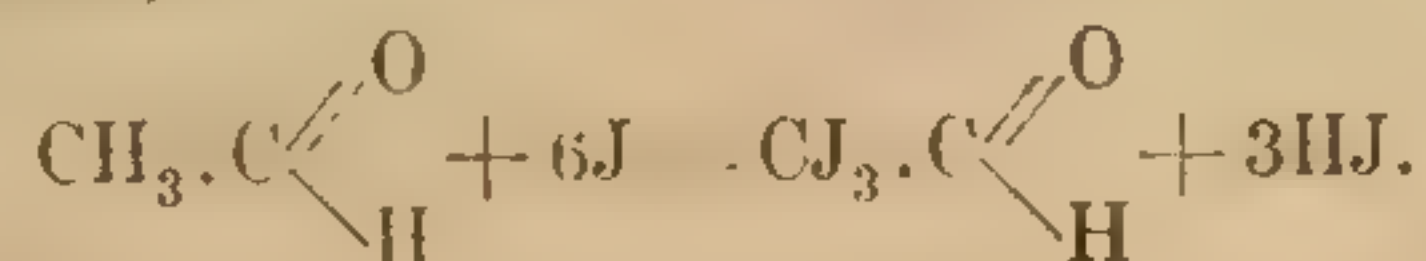
Иодноватистая кислота, как окислитель, переводит этиловый спирт в альдегид:



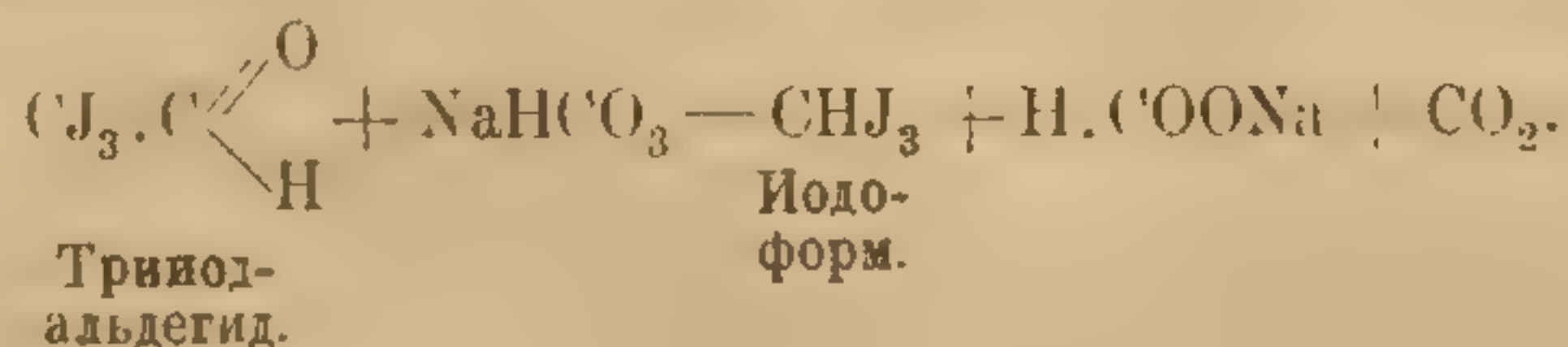
Иодистый водород реагирует с иодноватистой кислотой, выделяя иод:



Иод действует на альдегид с образованием гипотетического трииодальдегида (иодаля):



Трииодальдегид расщепляется щелочью (NaHCO_3) на иодоформ и муравьинокислую соль.



Получение:

20 гр. кристаллической соды,
10 гр. спирта,
10 гр. иода,
100 куб. см. воды.

В раствор 20 гр. кристаллической соды в 100 куб. см. воды прибавляют 10 гр. спирта и нагревают на водяной бане до 70°. В нагретую смесь вносят, при тщательном помешивании, небольшими порциями 10 гр. измельченного иода, растворяющегося с желто-бурой окраской, скоро, однако, исчезающей. После того, как внесен весь иод и жидкость обесцветилась, смеси дают остыть. Через несколько часов иодоформ оседает на дне колбы. Осадок отфильтровывают, промывают водой до тех пор, пока промывная вода при подкислении азотной кислотой не перестанет давать с раствором азотнокислого

серебра осадок или муть, и затем его сушат в темном месте при температуре не выше 30° .

Однако бо́льшая часть иода, около 8% взятого количества, остается в маточном растворе в виде иодистого и иодноватокислого натрия. Для получения еще некоторого количества иодоформа, к маточному раствору прибавляют 30 гр. кристаллической соды и 15 гр. спирта, нагревают на водяной бане до $60^{\circ} - 70^{\circ}$ и пропускают медленный ток газообразного хлора. Пропускание хлора прекращают, когда жидкость перестанет окрашиваться. Тогда дают жидкости остыть и обрабатывают выделившийся иодоформ, как указано выше.

В виду ценности иодистых соединений их выгодно выделить из маточного раствора. Для этого выпаривают маточный раствор досуха; полученный сухой остаток смешивают с десятикратным количеством порошкообразного древесного угля и эту смесь вносят малыми порциями в тигель, который затем нагревается до красного каления. Эта операция имеет целью перевести иодноватые соли в иодистые. Когда прекратится вспучивание массы, ее охлаждают и несколько раз выщелачивают кипящим спиртом. Спиртовые вытяжки сливают вместе, фильтруют и сгущают выпариванием до кристаллизации. Выделившийся иодистый натрий отфильтровывают, высушивают сначала между фильтровальной бумагой, затем в эксикаторе.

В настоящее время иодоформ получают электролизом нагретой до 60° смеси иодистого калия, соды и спирта. На аноде выделяется иод, который с содой и спиртом дает иодоформ по вышеприведенным уравнениям (см. немецкий патент 29771).

Свойства: Иодоформ образует желтые гексагональные пластинки с точкой плавления 119° и обладает своеобразным шафранным запахом. Он мало растворим в воде, лучше в спирте, эфире, хлороформе, легко — в сероуглероде.

Растворы иодоформа очень светочувствительны и легко выделяют иод. Он летуч при обыкновенной температуре: при сильном нагревании разлагается с образованием иода, иодистого водорода и др. продуктов.

Иодоформ находит применение в хирургии, как антисептическое средство; сам он непосредственно не убивает бактерий, но его воздействие на микроорганизм сказывается, благодаря предшествующему разложению, вследствие ферментативного действия секретов ран.

Испытание:

1. На влажность: кристаллы иодоформа, помещенные в эксикаторе над серной кислотой, не должны терять в весе в течение 24 часов больше 1 процента.

2. На примесь минеральных солей: при прокаливании иодоформ должен улетать нацело; вес остатка после прокаливания должен составлять не больше $0,1\%$ взятого иодоформа.

Встряхивают 1 гр. иодоформа с 10 куб. см. воды, фильтруют и полученный раствор исследуют:

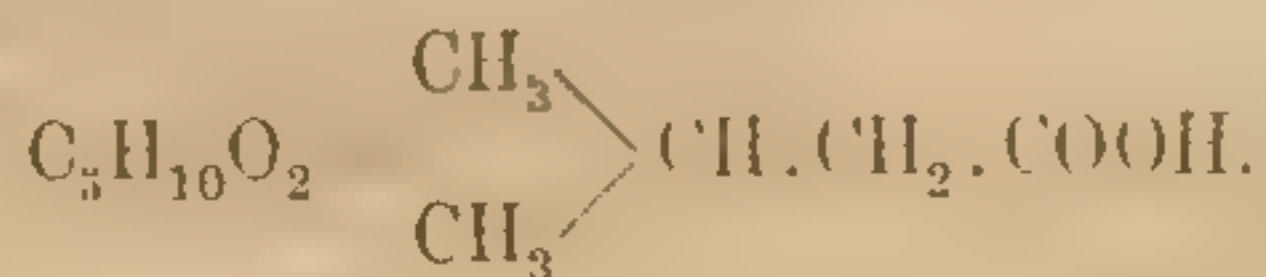
3. На примесь пикриновой кислоты: он не должен быть окрашен в темный цвет.

4. На содержание иодистых и хлористых солей: раствор не должен давать осадка галондного серебра от прибавления азотнокислого серебра.

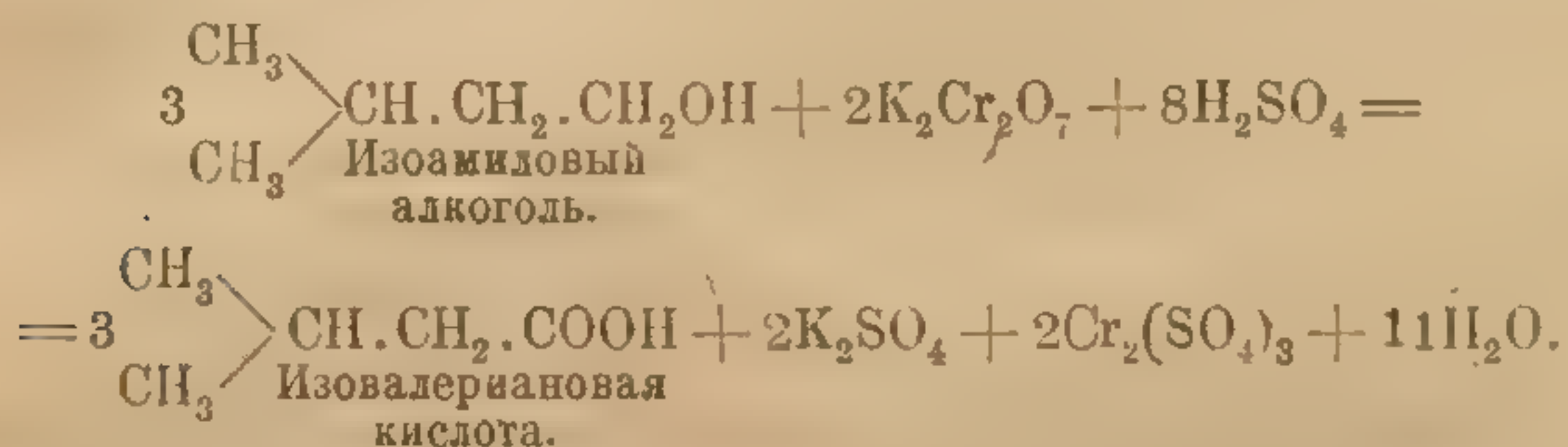
5. На присутствие солей серной кислоты: от прибавления к раствору азотнокислого бария не должен получаться осадок сернокислого бария.

Литература: Serullas, Ann. chim. phys. 20, 165; 22, 172; 25, 31; Lieben, Lieb. Ann. 7, 218, 377; Rotber, Jahr. 1874, 317.— О получении иодоформа электролитическим путем см. ст. Elbs'a и Herz'a: Zeit. Electr. 1897, 4, 113. О раствор. иодоформа в глицерине см. С. 1917 г. II т. стр. 483. Übungsbeispiele für die Elektrolyt. Darst. chem. Präp. K. Elbs.

7. Изовалериановая кислота:



Химический процесс:



I. Получение:

1 часть изоамилового алкоголя, полученного брожением,
3,9 частей серной кислоты,
5,1 части двуххромовокислого калия,
4—5 частей воды.

В колбу, соединенную с капельной воронкой и холодильником, вносят раствор 5,1 части двуххромовокислого калия в 4—5 частях воды. Туда же прибавляют через капельную воронку, вначале довольно быстро, к концу медленнее, заранее приготовленную смесь из 1 части амилового алкоголя и 3,9 частей серной кислоты, следя за тем, чтобы жидкость в колбе кипела. После этого смесь перегоняют до тех пор, пока в приемнике не соберутся 2 до 2,5 весовых частей отгона.

Полученный дестиллат нейтрализуют содой и отделяют раствор натриевой соли кислоты от плавающего над ним слоя масла. Водный раствор выпаривают досуха; сухую соль вносят в колбу с холодильником, обливают ее таким количеством 5%-ной серной кислоты, чтобы на 6 частей соли приходилось 10 частей кислоты.

Смесь оставляют стоять на некоторое время, затем ее перегоняют на песчаной бане. Отгон помещают в делительную воронку и верхний слой, содержащий гидрат изовалериановой кислоты, отделяют от нижнего—водного. Отделенный верхний слой обезвоживают хлористым кальцием и кислоту перегоняют, собирая фракцию от 174° до 176°.

II. Получение по способу Pierre, Puchot.

178 гр. двухромокислого натрия,
700 куб. см. воды,
200 гр. амилового алкоголя брожения,
280 гр. крепкой серной кислоты,
160 гр. воды.

К смеси раствора 178 гр. двухромокислого натрия в 700 куб. см. воды и 200 гр. амилового алкоголя (т. к. 135—140°) постепенно прибавляют при охлаждении и взбалтывании разбавленную серную кислоту (280 гр. крепкой серной кислоты и 160 гр. воды). Смесь оставляют стоять на неделю, ежедневно хорошо взбалтывая. После этого отделяют верхний маслянистый слой фиолетового цвета от нижнего слоя зеленого цвета, перегоняют и собирают фракцию от 170—192°, содержащую изоамиловый эфир изовалериановой кислоты. Фракцию эту кипятят в колбе, соединенную с обратным холодильником, с раствором едкого калия (1:2), взятого в избытке, при этом смесь взбалтывают и продолжают нагревание до получения однородной массы. Тогда отгоняют на сетке выделившийся изоамиловый спирт, а остаток выпаривают в чашке на водяной бане до суха. Прибавив избыток разбавленной серной кислоты (1:1) отделяют выделившуюся изовалериановую кислоту, высушивают ее хлористом кальцием и перегоняют, собирая отгон кипящий 175—177°.

Свойства: Изовалериановая кислота представляет маслянистую жидкость, с неприятным запахом и кислым вкусом. В совершенно безводном состоянии она кипит при 175°; уд. вес при 15° равен 0,938. Безводная кислота растворяется в 30 частях воды, гидрат ее—в 26,5 частях воды. Водный раствор имеет кислую реакцию. В алкоголе и эфире кислота легко растворима.

Полученная по вышеуказанному методу изовалериановая кислота содержит всегда в некотором количестве оптически деятельную метилэтилуксусную кислоту. Присутствие последней обнаруживают по слабому правому вращению поляризованного луча.

Испытание: Чистоту кислоты узнают по ее точке кипения: 175°, уд. весу: 0,938 при 15°. Кислота должна быть бесцветной.

1. На примесь уксусной и муравьиной кислот: водный раствор кислоты точно нейтрализуют аммиаком и прибавляют разбавленный водный раствор хлорного железа до тех пор, пока не перестанет образовываться осадок. Если нет примеси уксусной кислоты, жидкость над осадком остается бесцветной или окрашена в желтый цвет от хлорного железа; красный же цвет жидкости (уксуснокислое железо) указывает на присутствие уксусной кислоты. Муравьиная кислота дает ту же реакцию.

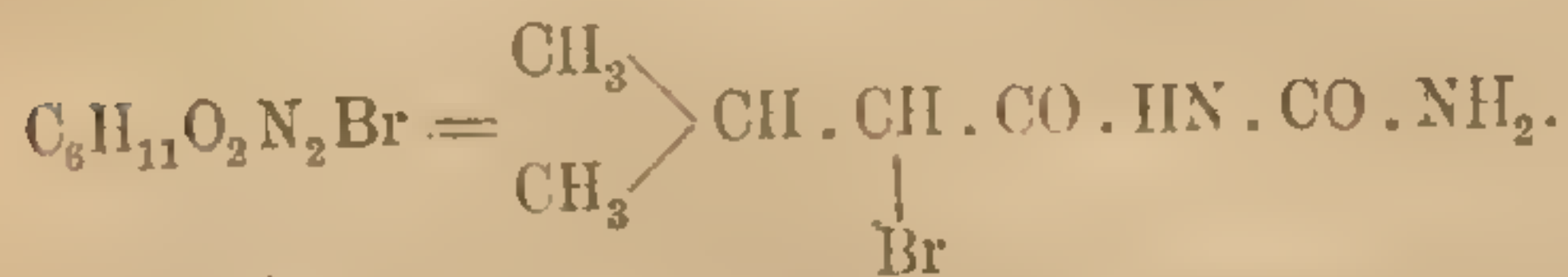
2. На присутствие серной кислоты: водный раствор кислоты не должен изменяться от прибавления хлористого бария.

3. На присутствие соляной кислоты: от прибавления к водному раствору кислоты азотнокислого серебра не должна появляться муть.

4. На содержание минеральных примесей: вес сухого остатка от прокаливании не должен быть больше 0,1%, веса взятого вещества.

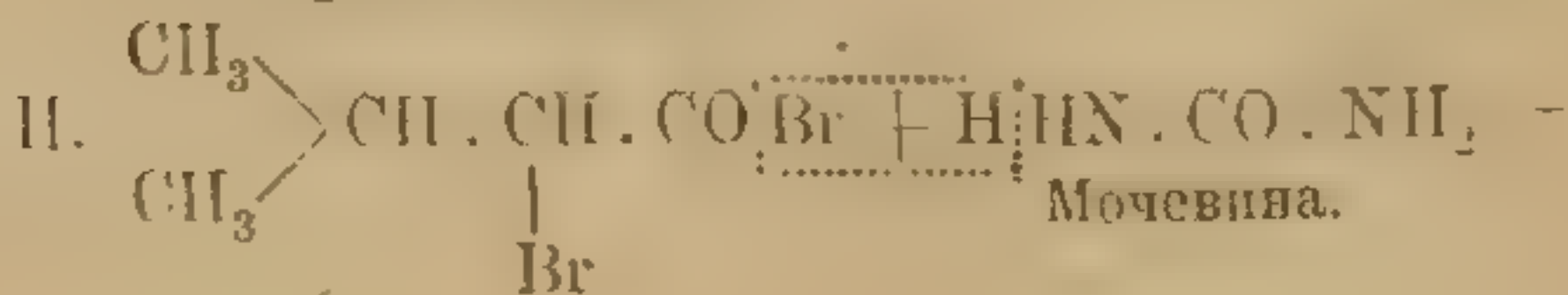
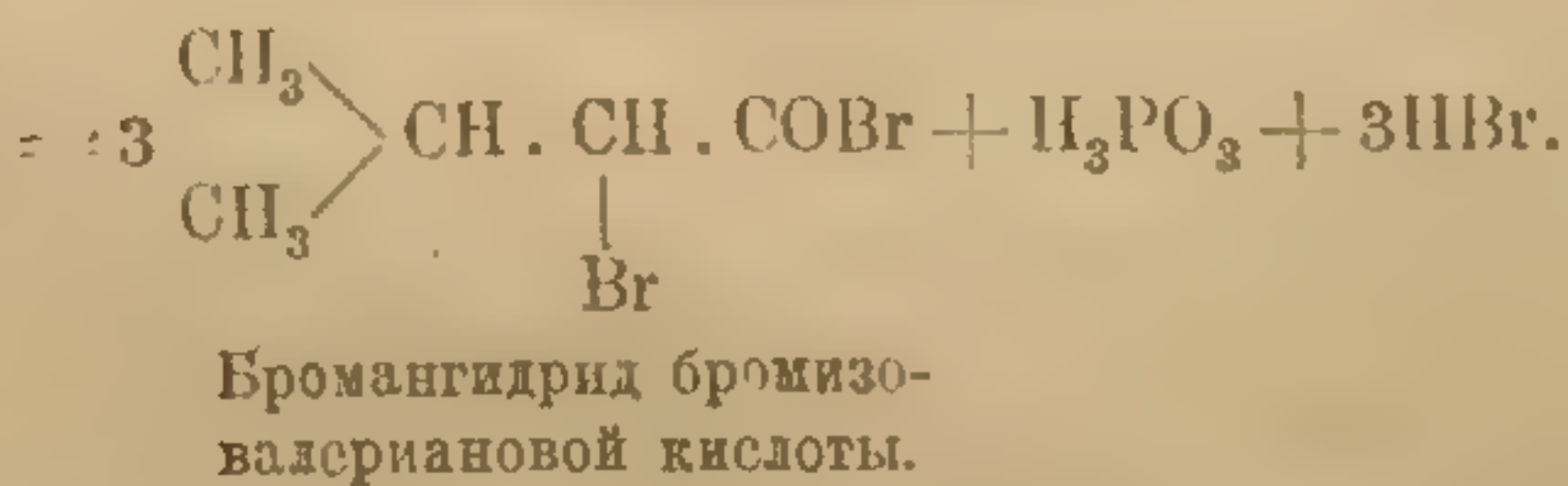
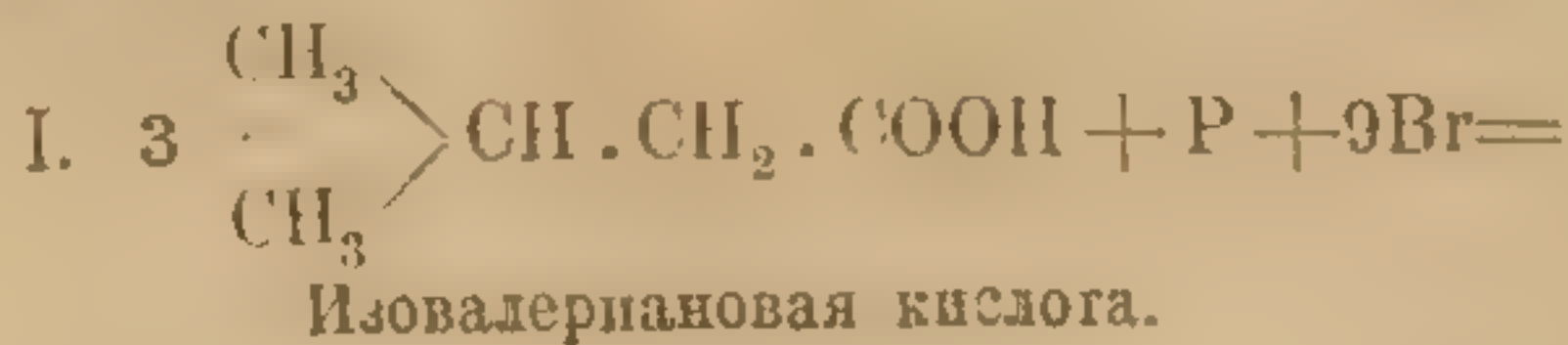
Литература: Dumas, Stas, Lieb. Ann. 35, 143; Lawrour, Jazukowitsch, Jahr. 1864, 337; Stalman, Lieb. Ann. 147, 129; Duclaux, C. R. 105, 171; Erlenmeyer, Hell, Lieb. Ann. 160, 257; Pierre, Puchot, A. Ch. [4] 29, 229.

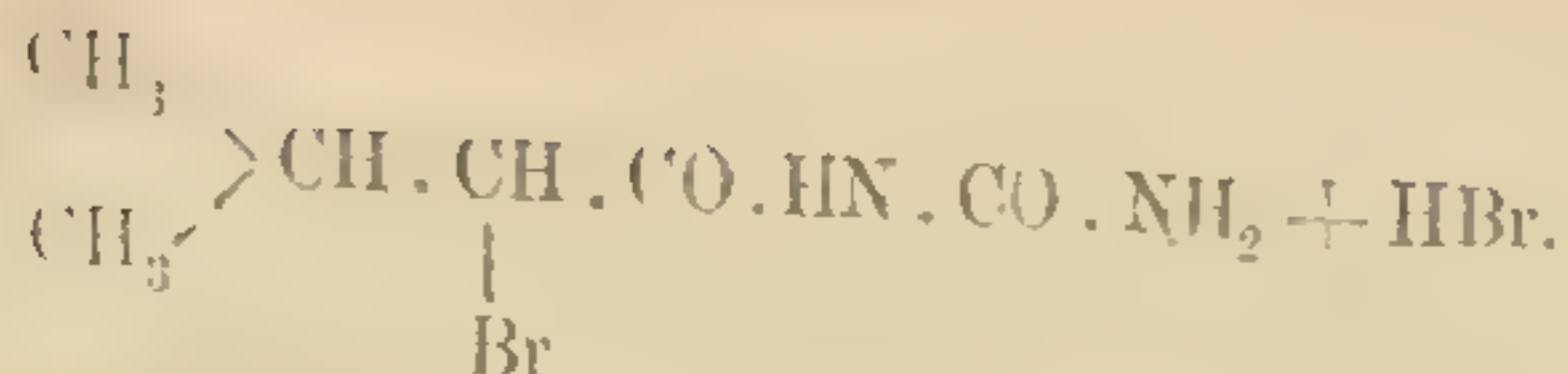
8. Бромурал:



α-бромизовалерианилмочевина, уреид α-бромизовалериановой кислоты.

Химический процесс:





α-бромизовалерианилмочевина.

1. Получение бромагидрида α-бромизовалериновой кислоты:

30 гр. изовалериановой кислоты,

3 гр. красного фосфора.

80 гр. брома.

В сухую круглодонную колбу, емкостью около 300 куб. см., вносят 3 гр. красного фосфора и прибавляют к нему 30 гр. изовалериановой кислоты.

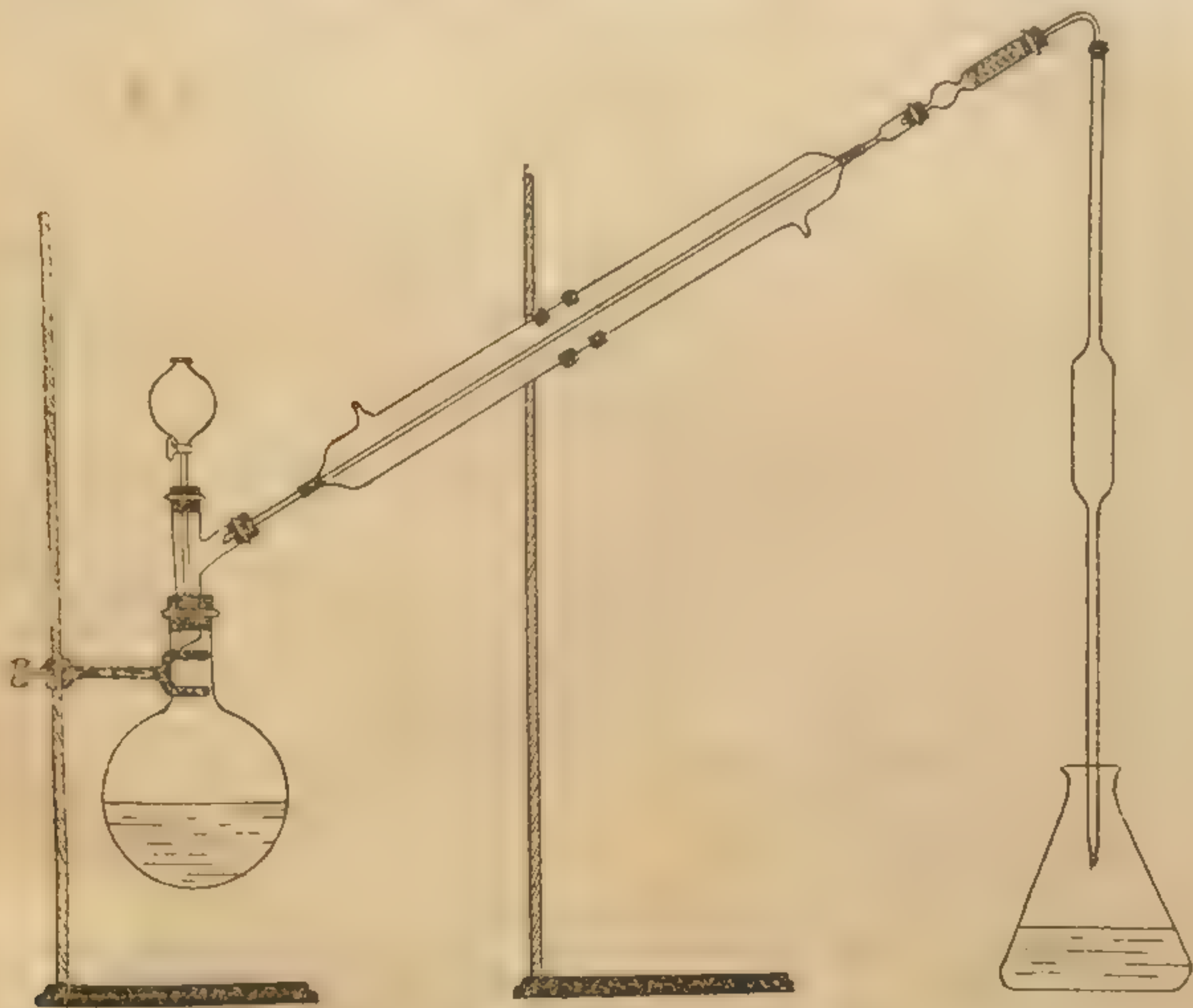


Рис. 63.

новой кислоты. Колбу закрывают просверленной пробкой, в которую входит рогатый форштосс. Боковая трубка последнего соединена с обратным поставленным длинным холодильником; в прямую же—вставлена при помощи пробки капельная воронка. Обратный холодильник закрывают хлоркальциевой трубкой, соединенной с пипеткой, ведущей в колбу, наполненную водой, для поглощения выделяющегося бромистого водорода. Конец пипетки находится на несколько мм. выше уровня воды (рис. 63). Колбу ставят на водяную баню с холодной водой и к содержимому ее прибавляют по каплям из капельной воронки

отвешанное количество брома. Когда весь бром израсходован, водяную баню нагревают сначала 2—3 часа при 40°, затем столько же времени при 70° и, наконец, доводят ее до температуры кипения и продолжают нагревать 5—6 часов. Выделяющийся бромистый водород отводят в тягу или же поглощают водой. Через 10—12 часов бромирование кончено. Тогда содержимое колбы экстрагируют несколько раз абсолютным эфиром и сливают от выделившейся фосфорной кислоты и фосфора, не вошедшего в реакцию. После отгонки эфира на водяной бане получается сырой бромангидрид бромизовалериановой кислоты, из которого можно получить без дальнейшего очищения, во избежание разложения его, бромурал.

II. Получение α-бромизовалерианилмочевины:

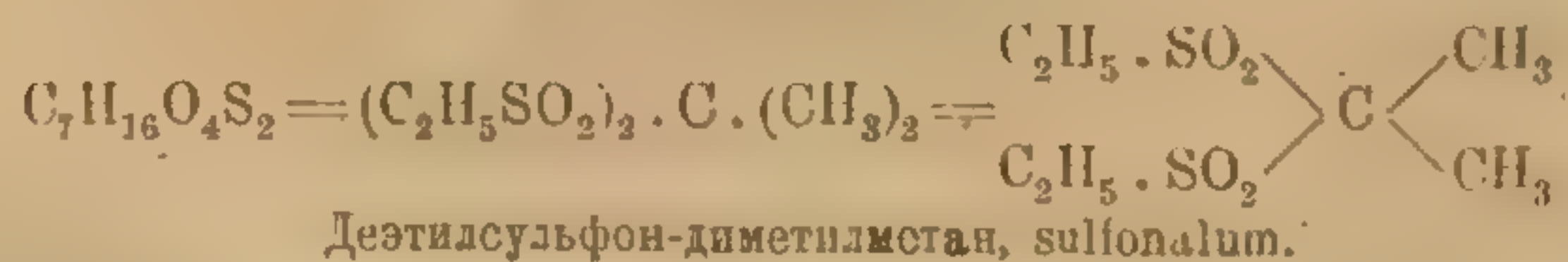
73 гр. бромангидрида α-бромизовалериановой кислоты,
40 гр. высушенной и измельченной мочевины,
200—250 куб. см. толуола.

Смесь 73 гр. бромангидрида бромизовалериановой кислоты, 27 гр. измельченной и высушенной мочевины и 200—250 куб. см. толуола кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 2—3-х часов. По охлаждении отсасывают выделившиеся иглы и перекристаллизовывают их из толуола или разбавленного спирта.

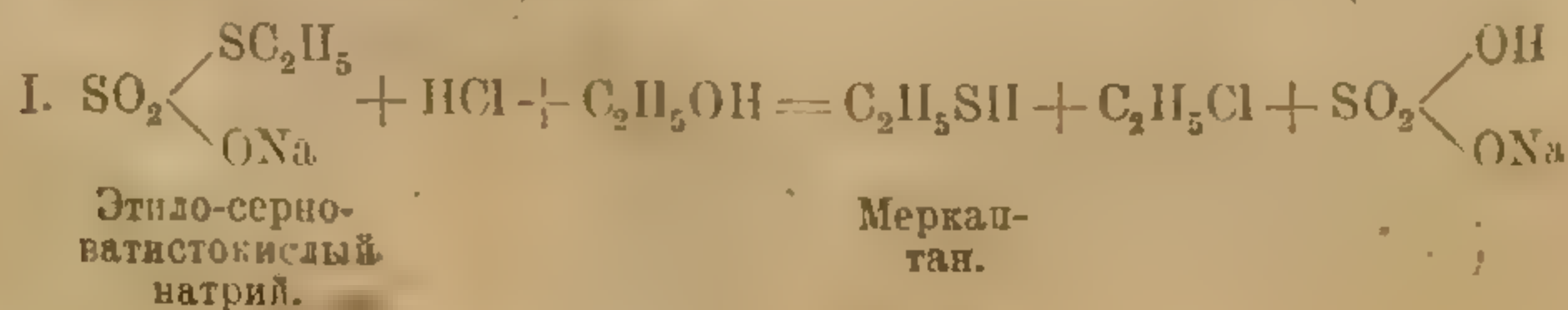
Свойства: Бромурал представляет белые, почти безвкусные иглы с точкой плавления 154°. Он мало растворим в холодной, лучше—в горячей воде и хорошо растворим в спирте и эфире. Продажный бромурал, с точкой плавления—147°, еще не вполне чистый. Применяется в качестве спотворного средства. При нагревании бромурал возгоняется.

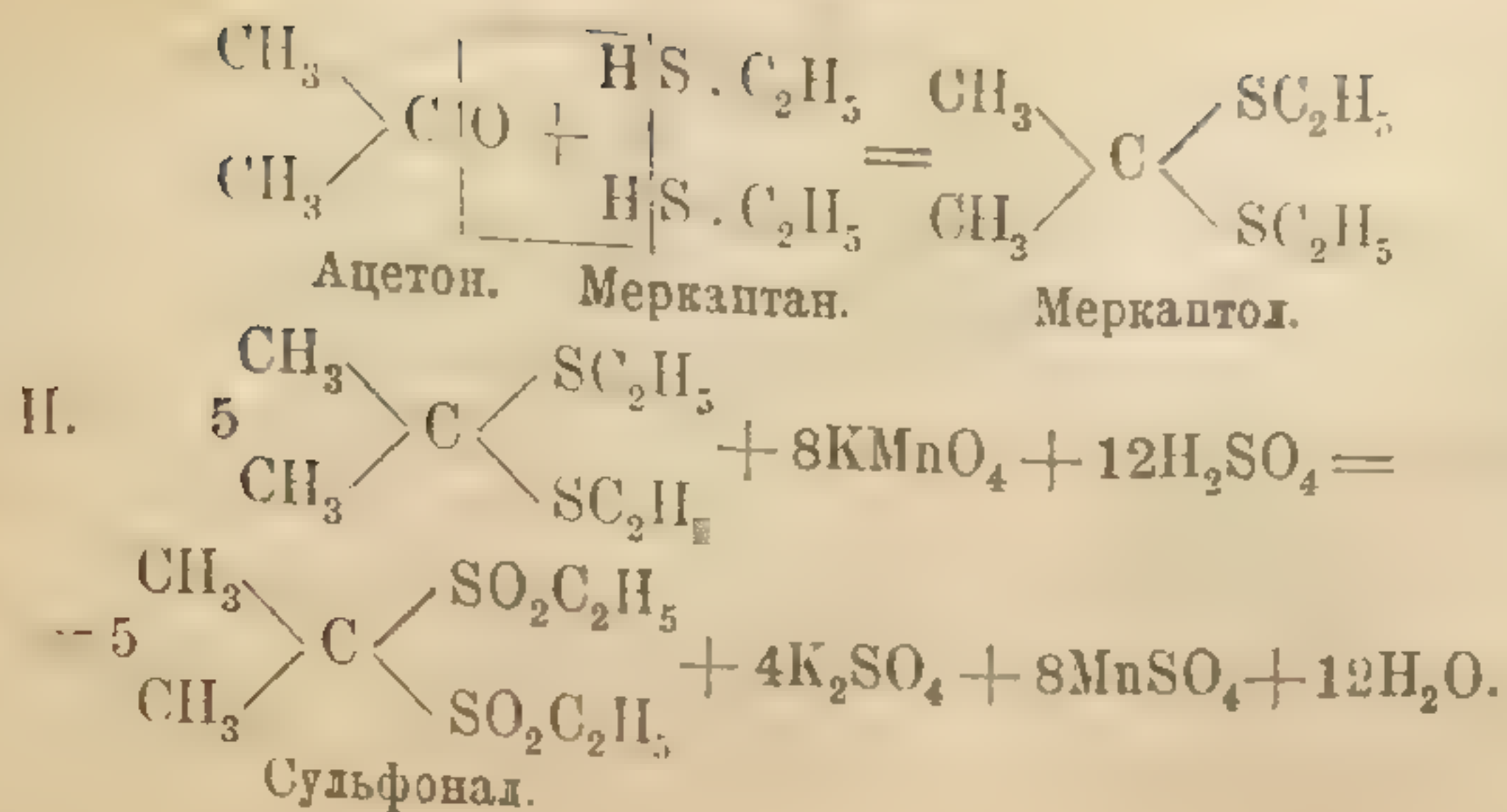
Литература: E. Saam: Chl. 1907 (1) 1450; DRP. 185962; Chl. 1907 (2) 655
F. Zernick, Chl. 1907 (2) 2070.

9. Сульфонал:



Химический процесс при получении по немецкому патенту (DRP) 46333:





I. Получение меркаптола:

28 ч. этило-серноватистокислого натрия,

5 ч. ацетона,

50 ч. спиртового раствора соляной кислоты.

Смешивают 28 частей этило-серноватистокислого натрия с 5 частями ацетона и 50 частями спиртового раствора соляной кислоты ¹⁾. После многочасового стояния или умеренного нагревания в автоклаве конденсация окончена; при этом образуется около 70% от теоретического количества совершенно чистого меркаптола. К спиртовому раствору прибавляют воды до тех пор, пока весь меркаптол не выпадает в виде масла. Его отделяют тогда от воды и в таком виде употребляют для дальнейшего окисления в сульфонал ²⁾.

II. Получение сульфонала:

Меркаптол встряхивают с пятипроцентным раствором марганцево-кислого калия, прибавляют время от времени несколько капель уксусной или серной кислоты ³⁾. Марганцовокислый калий прибавляют до тех пор, пока раствор не перестанет обесцвечиваться. В тот момент, когда это достигнуто, на поверхности жидкости плавает значительное количество кристаллов продукта окисления. Затем жидкость нагревают на водяной бане и фильтруют горячей. Фильтрат упаривают до половины его объема и ставят кристаллизоваться; при этом выпадет большая часть дисульфона, который перекристаллизовывают для дальнейшей очистки из воды или спирта.

¹⁾ Хорошие выходы (более 80% меркаптола) достигаются, если брать крепкий спиртовой раствор соляной кислоты (частн. сообщение О. Ю. Магидсона).

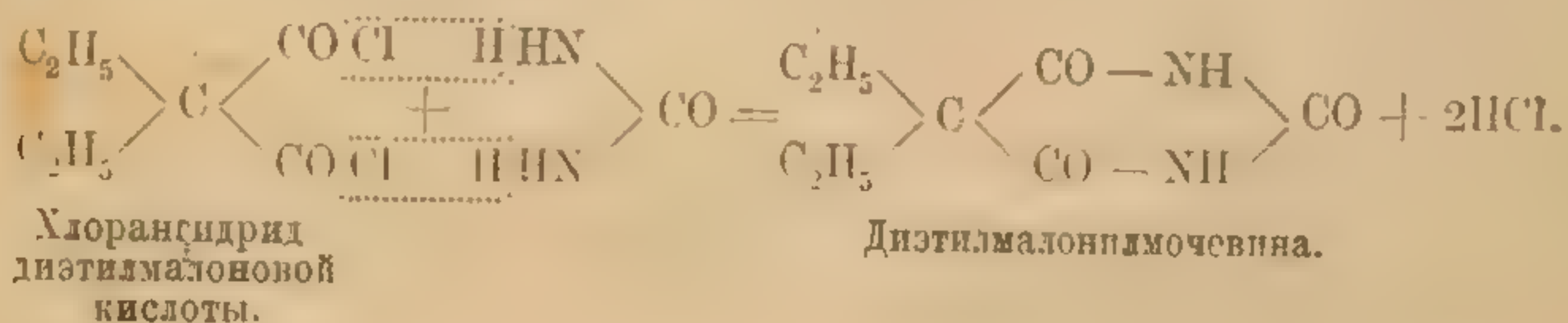
²⁾ Для получения меркаптола в чистом виде его промывают сначала водой затем разбавленным раствором едкого натра и высушивают хлористым кальцием, после чего его подвергают перегонке.

В чистом состоянии меркаптол представляет светопреломляющую, в воде не-астворимую жидкость с т. к. 190-191°.

³⁾ При окислении раствора марганцовокислого калия необходимо следить, чтобы реакция была нейтральной.

Растворяют 32 ч. натрия в 600 частях абсолютного спирта. По охлаждении прибавляют 100 ч. диэтилмалонового эфира и затем в этой смеси растворяют при легком нагревании 40 ч. измельченной мочевины. Спустя некоторое время начинается выделение натриевой соли диэтилбарбитуровой кислоты. Смесь рекомендуется нагревать в автоклаве от 4—5 часов при 105—108°. По окончании реакции ее охлаждают до комнатной температуры, быстро отсасывают (при долгом стоянии выделяется небольшое количество аморфного осадка, мешающего фильтрации и промыванию), промывают спиртом и хорошо отжимают. Полученную натриевую соль диэтилбарбитуровой кислоты растворяют в воде и разлагают крепкой соляной кислотой. При этом сейчас же выпадает диэтилбарбитуровая кислота, которая после одной или двукратной перекристаллизации из горячей воды, представляет чистый препарат, если исходные материалы, нужные для получения веронала, были чистыми. При нагревании в течение нескольких часов спиртового маточного раствора на водяной бане в колбе с обратным холодильником, можно получить еще некоторое количество натриевой соли; из нее можно выделить веронал вышеуказанным способом. Выход составляет около 60 весовых частей или 70% теоретического количества.

II. Химический процесс при получении по немецкому патенту (DRP) 146949:



Получение:

3 ч. хлорангидрида диэтилмалоновой кисл.,
1,9 ч. измельченной мочевины.

В колбе, соединенной с обратным холодильником, нагревают 3 ч. хлорангидрида диэтилмалоновой кисл. с 1,9 ч. измельченной и хорошо высушенной мочевины. Нагревание ведут на водяной бане в течение 20-ти часов или же меньшее количество времени на масляной бане при 120°. По окончании нагревания выделяется твердая масса, из которой после перекристаллизации из горячей воды получается чистый препарат, представляющий диэтилбарбитуровую кислоту.

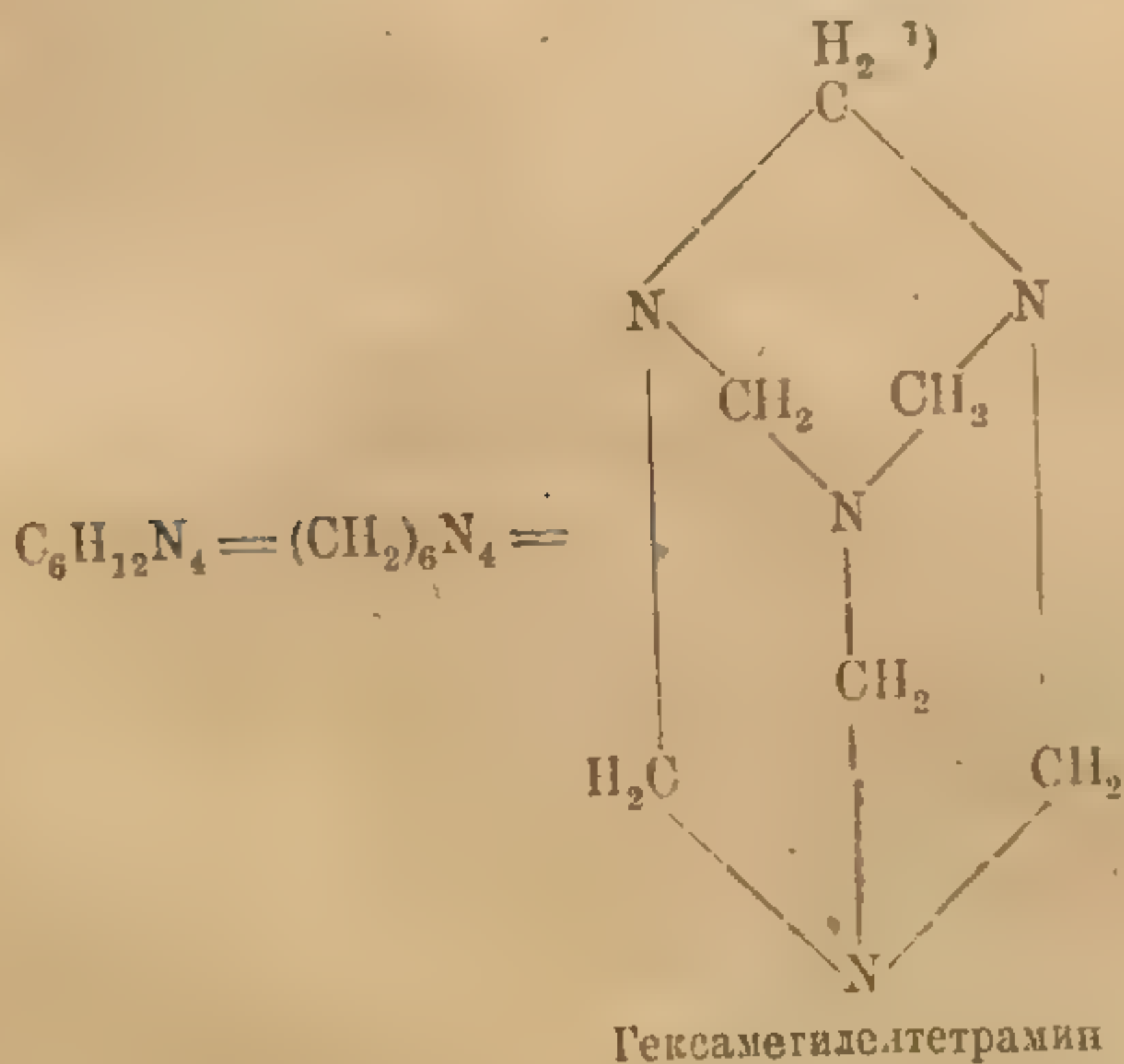
Дополнение: Хлорангидрид диэтилмалоновой кислоты получается по способу Э. Фишера и А. Дильтея нагреванием одного моля диэтилмалоновой кислоты с 2¹/₂ молями пятихлористого фосфора и очищается фракционированной перегонкой. Т. к. 196,5°—197,5°.

Свойства: Диэтилмалонилмочевина образует бесцветные кристаллические ли точки слабо-горького вкуса. Они плавятся при 191° и растворяются в воде, давая кислую реакцию. Веронат легко растворим в спирте, эфире и разбавленной натровой щелочи. В воде он растворяется в следующих отношениях: при 15° — 1 : 170, при 100° — 1 : 17.

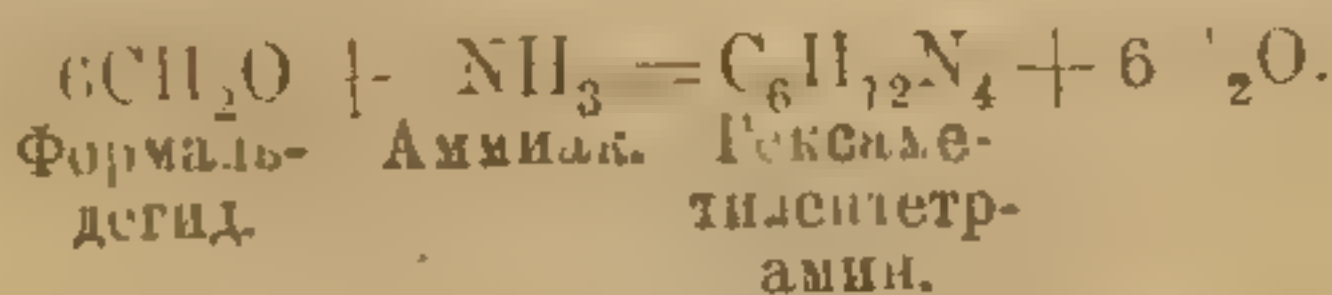
Испытание: Чистота препарата узнается по внешнему его виду, по точке плавления и по растворимости. При нагревании на плагиновой пластинке препарат не должен оставлять никакого следа. При растворении 0,1 гр. вероната в 1 куб. см. чистой серной кисл. или в 1 куб. см. 25% азотной кисл. не должно появляться никакого окрашивания.

Литература: A. Fischer и A. Dilthey, Lieb. Ann. 335, 338; DRP. 146496 и 146949; A. Fischer и A. Dilthey, Ber. 35, 854. О техническом методе получения диалкилбарбитуровых кислот см. Gösling, Chem. Ztg. 31, 711 (1907); См. ст. Fuhs'a и E. Schultze, Münchener med. Wochenschr. 1901; Chem. Ztg. 28, 991 (1904), также книгу E. Fischer'a и J. v. Merling'a, Therapie der Gegenwart. 5, 97 (1903).

11. Уротропин:



Химический процесс:



¹⁾ Формула уротропина по Шарфу и Дудену; см. Lieb. Ann. 238, 218.

Получение:

50 куб. см. 40%-ного формалина,
100 куб. см. 10%-ного нашатырного спирта.

В колбу приливают к 50-ти куб. см. сорокопроцентного формалина, хорошо охлаждая, малыми порциями 100 куб. см. десятипроцентного нашатырного спирта. Затем колбу закрывают пробкой и оставляют стоять несколько часов. По истечении этого времени еще должен быть слышен запах аммиака. После этого жидкость упаривают на водяной бане до появления значительного количества кристаллов. Кристаллы отфильтровывают, отжимают между фильтровальной бумагой и перекристаллизовывают из горячего спирта.

Выход 12 гр. (9% теоретического колич.).

Свойства: Уротропин представляет бесцветные кристаллы, острого вкуса, которые при нагревании улетучиваются, не плавясь. Он легко растворим в воде, труднее в холодном спирту. Растворы его обладают щелочной реакцией.

Реакции на уротропин:

а) При нагревании водного раствора уротропина (1:19) с разбавленной серной кислотой происходит расщепление на исходные вещества: формалин (узнается по запаху) и аммиак. Последний образует с серной кислотой серно-аммониевую соль, из которой он выделяется в свободном виде от прибавления раствора едкого натра (запах и реакция на лакмус).

б) Водный раствор уротропина (1:19) дает с раствором азотно-кислого серебра белый осадок состава: $(CH_2)_6N_4 \cdot AgNO_3$.

Осадок растворяется в избытке раствора уротропина.

Испытание:

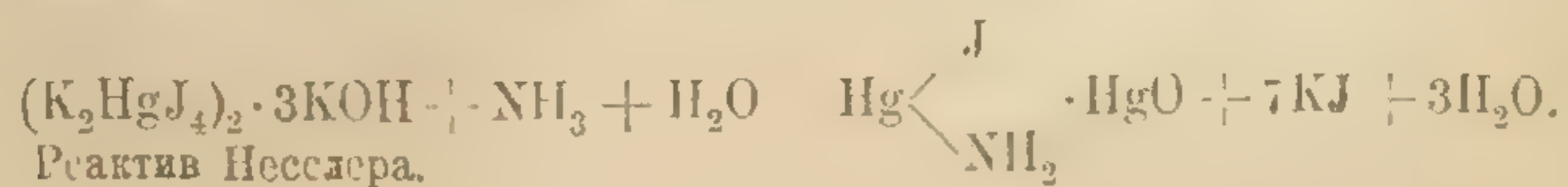
1. На присутствие солей тяжелых металлов: раствор уротропина не должен давать осадка от прибавления сероводородной воды.

2. На присутствие солей серной кислоты: водный раствор уротропина не должен давать осадка сернокислого бария от прибавления раствора азотнокислого бария.

3. На присутствие солей хлористоводородной кислоты: от прибавления к водному раствору (1:99) 5 куб. см. азотной кислоты и азотнокислого серебра должна появляться только слабая муть. В присутствии хлористых солей выпадает хлористое серебро.

4. На содержание аммиачных солей и параформальдегида: при нагревании до кипения раствора уротропина

(1:19) с реактивом Несслера не должны появляться муть и окраска. Помутнение обуславливается присутствием параформальдегида, тогда как аммиачные соли вызывают появление окраски или даже образование осадка:



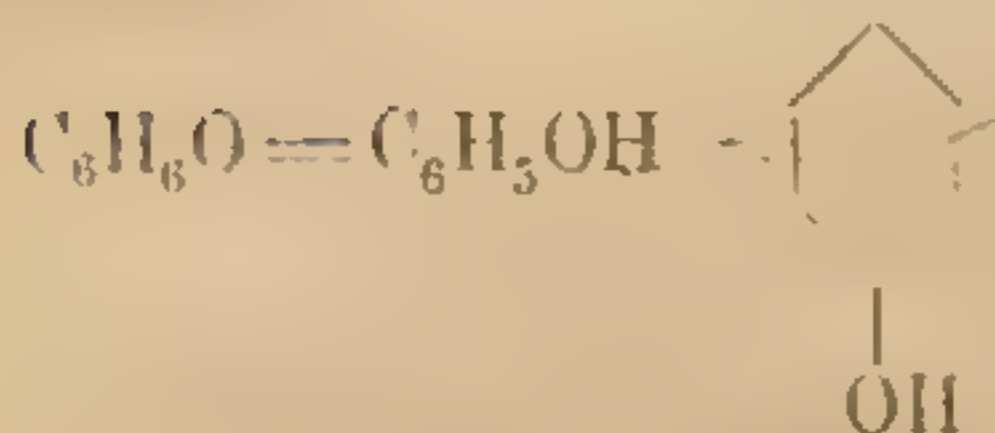
5. На примесь минеральных солей: вес золы после прокаливания не должен быть больше 0,1%.

Литература: Grassi, Motta: *Gaz. chim. ital.* **29**, I, 43; Butlerow, *Lieb. Ann.* **115**, 332; Delépine, *Bull. [3]* **13**, 353: 17, 110; Horton, *Ber.* **21**, 1999; Höhnel, *Ar.* **237**, 694; Eichengrün, *Ber.* **29**, Ref. 744; Grassi, *Gaz. chim. ital.* **36**, II, 505; Nicolaier, *Cbl.* **1895**, II, 902; Duden, Scharif: *Ber.* **28**, 936.

II. Ароматический ряд.

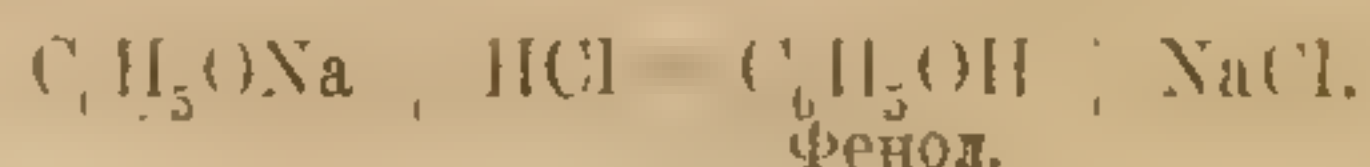
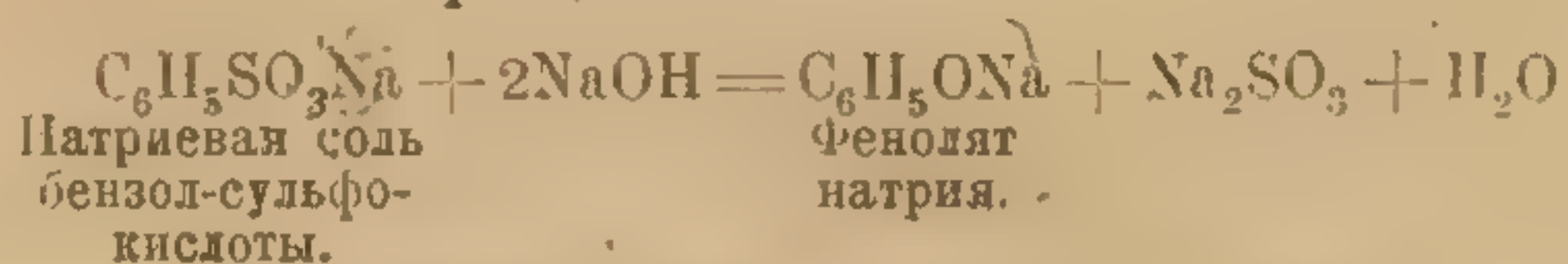
А. Феноловые и анилиновые препараты.

12. Фенол:



Оксибензол, карболовая кислота,
acidum carbolicum.

Химический процесс:



Получение:

90 гр. безводной натриевой соли бензол-сульфокислоты,
180 гр. едкого натра,
5 куб. см. воды.

180 гр. измельченного едкого натра сплавляют на голом огне с 5 гр. воды в объемистом никелевом или медном тигле и, помещивая смесь никелевым шпателем или медной гильзой, в которой укреплен

термометр¹⁾, доводят температуру до 320° — 330° . Так как при плавлении едкого натра часто происходит разбрызгивание, то предохраняют руку перчаткой, а глаза—предохранительными очками.

В горячий сплав быстро вносят несколькими порциями 90 гр. мелко истертой, высушенной натриевой соли безводсерной кислоты. Смесь следует все время перемешивать и нагревать, следя за температурой (она должна быть равна 320° — 330°), до тех пор, пока вся она не станет жидкой. Тогда сплав дают остыть, растворяют его в возможно меньшем количестве воды, прибавляют крепкой соляной кислоты до появления кислой реакции и выделившееся на поверхности темно-окрашенное масло отделяют в делительной воронке. Водный раствор фенола извлекают несколько раз эфиром, соединяют эфирную вытяжку с слоем масла и высушивают безводным серно-кислым натрием, эфир отгоняют на водяной бане, остаток—на металлической сетке, собирая фракцию 181° — 182° , которая представляет чистый фенол. Выход 25 гр.

Очень удобно производить плавление в аппарате Либермана²⁾ (рис. 64), нагревая никелевую чашку в парах кипящего продажного антрацена (т. к. 351°). При таком нагревании не приходится так часто перемешивать, так как сплав не так легко обугливается.

Свойства: Бесцветные призматические кристаллы с характерным запахом. Точка плавления $42,5^{\circ}$ — 43° ; точка кипения 183° . Фенол растворим в 15 частях воды при 17° . Он гигроскопичен, летуч с водяным паром. Легко растворим в спирте, эфире, хлороформе, сероуглероде, глицерине, аммиаке и едких щелочах. В холодных водных растворах углекислых щелочей он не больше растворим, чем в воде (не дает фенолята). В холодном петролейном эфире он мало растворим; в горячем—растворяется в значительных количествах. Фенол ядовит и разъедает кожу. Водный раствор его окрашивается хлорным железом в фиолетовый цвет. Лучинка, пропитанная соляной кислотой, окрашивается фенолом в пурпурно-красный цвет. Бромная вода дает с растворами фенола желтовато-белый осадок состава $C_6H_2Br_3ON$ или $C_6H_2Br_4O$.

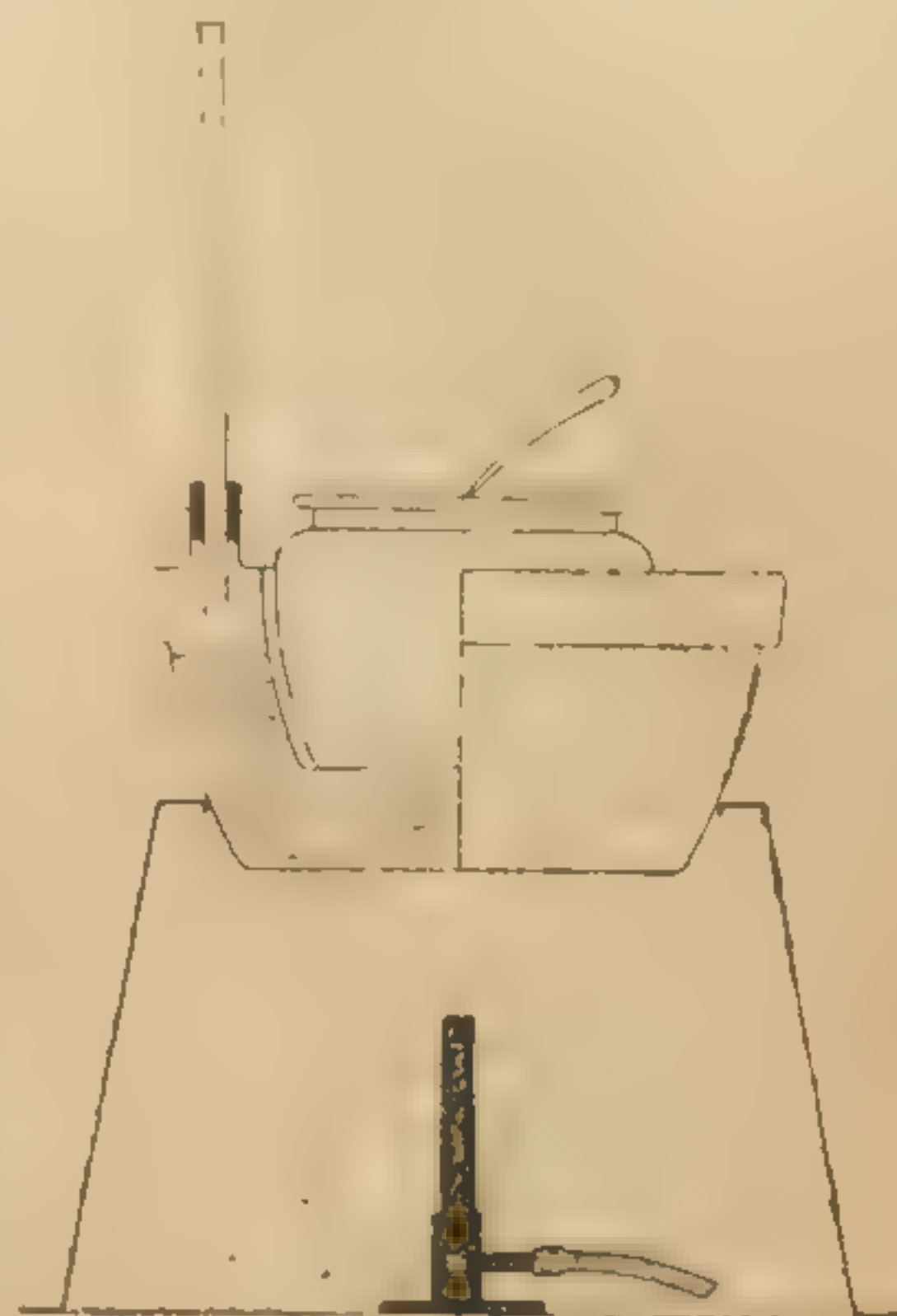


Рис. 64.

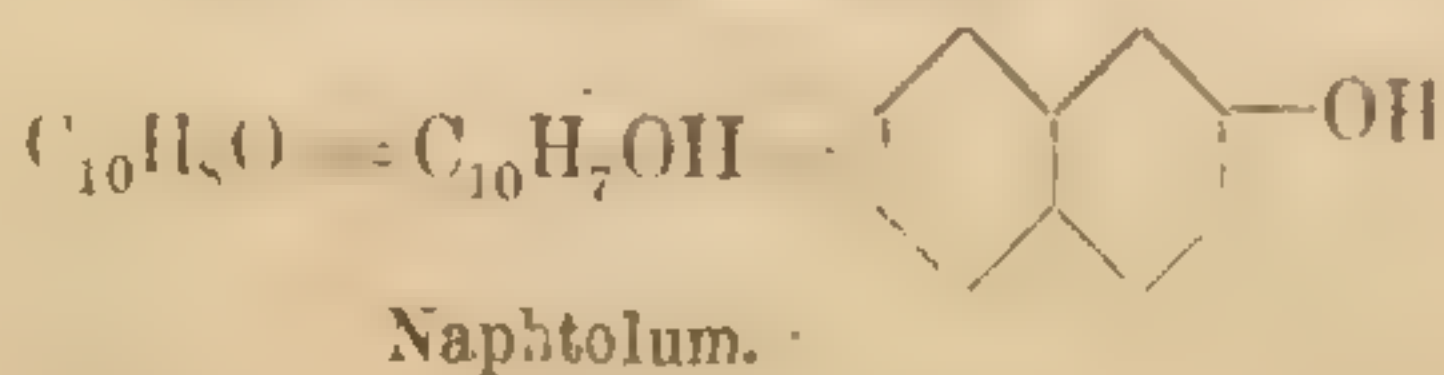
¹⁾ См. получение бета-нафтола, стр. 172.

²⁾ Ber. 21, 2523.

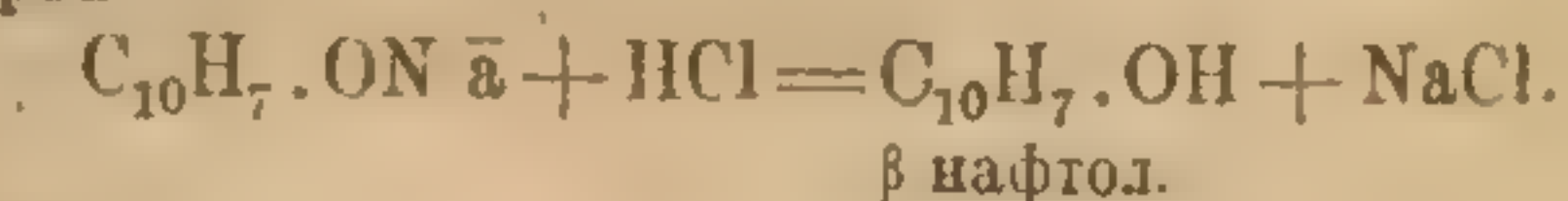
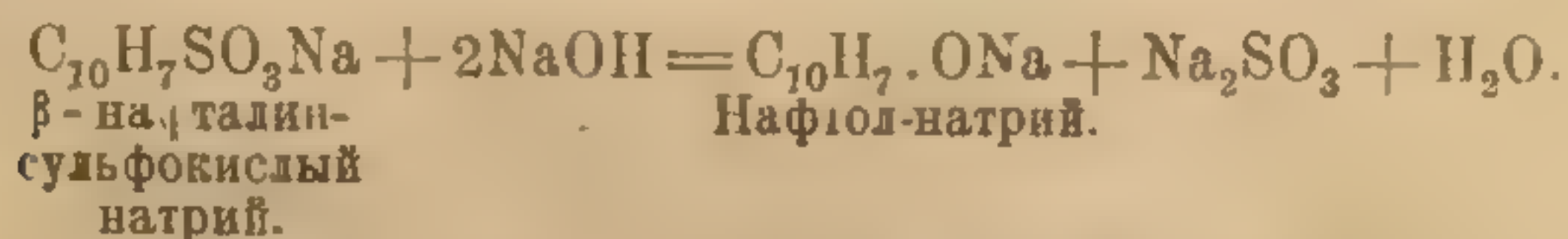
Испытание: Употребляемая в медицине карболовая кислота должна представлять белую или бледно-розовую, твердую, кристаллическую массу или кристаллы с теми же свойствами. Она должна плавиться при 40 — 43° и растворяться при 15° в 14 частях воды с нейтральной реакцией. Содержание крезолов или других гомологов фенола понижает точку плавления и уменьшает его растворимость в воде. Фенол, нагретый на часовом стеклышке на водяной бане, должен целиком улетучиваться.

Литература: Würtz, C. R. 64, 749; Kekulé, C. R. 64, 752; Dusart 46, 859 Degener, Journ. prakt. Chem. 17, 394.

13. Бета-нафтол ¹⁾:



Химический процесс:



Получение:

300 гр. чистого едкого натра,
30 гр. воды,
100 гр. β-нафталинсульфокислого натрия.

300 гр. возможно более высокопроцентного едкого натра сплавляют с 30 гр. воды в медном или никелевом тигле на сильном огне и, помешивая смесь, доводят температуру до 280°. Для помешивания, а также в целях предохранения термометра от порчи, пользуются медной или никелевой гильзой, в которой укрепляют термометр при помощи пробки с отверстием, имеющей боковой вырез. Чтобы иметь возможность точнее определять температуру, наливают в гильзу слой масла, высотой в один см., и погружают в него шарик термометра. Так как при плавлении едкого натра часто происходит неприятное разбрызгивание вещества, то защищают от брызг руку перчаткой, а глаза — предохранительными очками. Когда температура достигнет 280°, к смеси прибавляют возможно быстро 100 гр. очень тонко измельченного бета-нафталинсульфокислого натрия. При этом должно наблюдать, чтобы температура не падала ниже 260°. Прибавив все количество, повышают температуру смеси, при непрерывном помешивании, до 320°.

¹⁾ Бета-нафтол производит завод б. „Тригор“ Анигтреста.

При плавлении замечаются следующие явления: едкий натр совершенно жидкий при 280° , густеет от прибавления бета-нафталинсульфокислого натрия; однако, если температура ниже 260° , расплавленную массу еще не трудно перемешивать. Когда же вся соль прибавлена и температура начинает приближаться к 300° , расплавленная масса вследствие образования водных паров вспучивается и превращается в слизистую светло-желтую массу. Это характерное явление означает начало реакции, совершающейся при 310° — 320° в продолжение нескольких минут и сопровождаемой энергичным выделением водяных паров и образованием пены и пузырей.

Конец реакции узнается по тому, что вышеупомянутая желтая слизистая масса темнеет, становится совершенно жидкой и, после прекращения помешивания, разделяется на два слоя. Верхний слой, темно-коричневый, прозрачный, состоящий, главным образом, из нафтолята натрия, содержит также незначительное количество едкого натра и сернистокислого натрия.

Нагревание прекращают, когда масса разделена на два слоя. Тогда нафтолят натрия снимают или по охлаждении его механически отделяют от находящегося внизу слоя едкого натра. Нафтолят натрия растворяют в горячей воде и в горячем состоянии разлагают 15%-ной соляной кислотой. По охлаждении извлекают вещество эфиром. Эфирный раствор высушивают безводной глауберовой солью, отгоняют эфир на водяной бане из колбы с широкой отводной трубкой и, наконец, перегоняют без холодильника остающийся в колбе нафтол.

Выход 55 гр. β -нафтола.

Дальнейшее очищение достигается перекристаллизацией из бензола или разбавленной соляной кислоты.

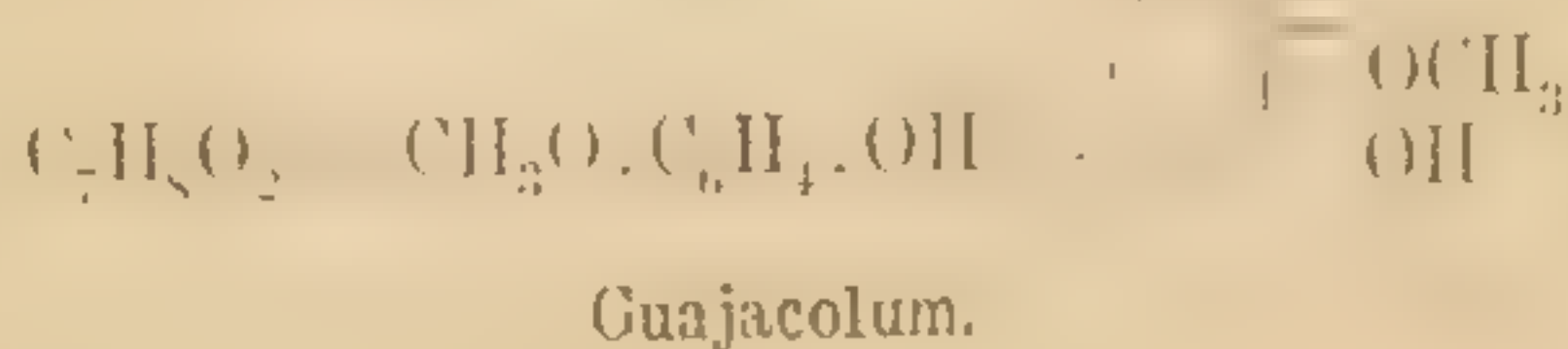
Свойства: Бета-нафтол представляет белые, блестящие листочки с т. пл. 123° . Он кипит при 290° и легко возгоняется. 1 ч. бета-нафтола растворяется в 100 ч. холодной и в 75 ч. горячей воды; в алкоголе и эфире он легко растворим.

Реакции на бета-нафтол: Водный раствор бета-нафтола не дает окрашивания с раствором хлорной извести. При прибавлении к водному раствору бета-нафтола раствора хлорного железа получается вначале зеленоватое окрашивание; спустя некоторое время выделяются белые хлопья динaftала: $C_{20}H_{12}(OH)_2$ т. пл. 218° . Бета-нафтол дает с пикриновой кислотой оранжево-желтый пикрат т. пл. 157° . При прибавлении к 0,1 гр. бета-нафтола 5 куб. см. $\frac{1}{10}$ -нормального раствора иода и избытка раствора едкого натра получается светлая, неокрашенная жидкость; при этих же условиях альфа-нафтол дает мутный раствор, сильно окрашенный в фиолетовый цвет. Раствор бета-нафтола в крепкой щелочи калия при нагревании с хлороформом до 50° окрашивается в синий цвет, который постепенно переходит в зеленый и затем в коричневый цвет (очень чувствительная реакция).

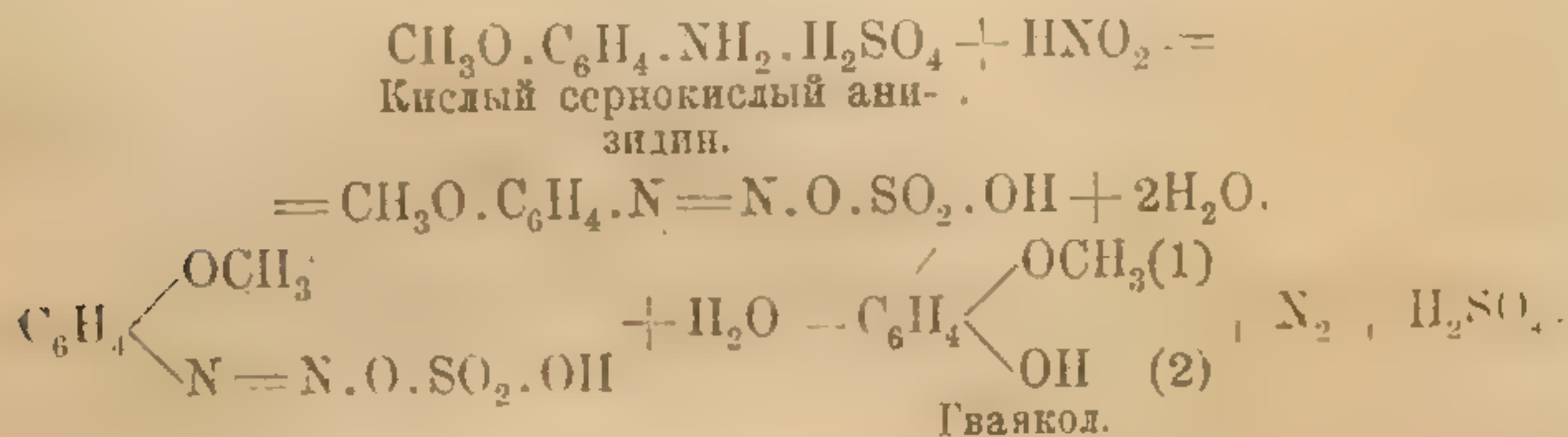
Испытание: Чистота бета-нафтола узнается по его цвету, точке плавления, полной летучести, нейтральной реакции и по его отношению к хлорной извести, хлорному железу и $\frac{1}{10}$ -нормальному раствору пода. Бета-нафтол должен растворяться в аммиаке (1:50), при чем раствор слегка окрашивается в бледно-желтый цвет.

Литература: Schäffer, Lieb. Ann. 152, 282.

14. Гваякол:



Химический процесс:



Получение:

- | | | |
|------|-------|-----------------------------|
| 62 | части | орто-анизидина, |
| 140 | » | 50%-ной серной кислоты, |
| 400 | » | ледяной воды, |
| 34,5 | » | азотистокислого натрия, |
| 100 | » | воды, |
| 550 | » | крепкой серной кислоты, |
| 400 | » | безводной глауберовой соли, |
| 100 | » | воды. |

К 400 частям ледяной воды приливают при помешивании 140 частей 50%-ной серной кислоты и к полученному раствору прибавляют 62 части орто-анизидина. Смесь охлаждают льдом и к холодной жидкости прибавляют по каплям раствор 34,5 частей азотистокислого натрия в 100 частях воды до тех пор, пока на под-крахмальной бумажке ¹⁾ не начнет появляться синее пятно.

Одновременно с этим готовят другой раствор из 550 частей крепкой серной кислоты, 100 частей воды и 400 частей безвод-

¹⁾ Бумажка, пропитанная раствором подистого калия и крахмальным клейстером и затем высушенная.

ной глауберовой соли. Раствор этот вливают в большую вюрцевскую колбу, соединенную с холодильником и приемником. Колбу закрывают пробкой с двумя отверстиями: через одно проходит термометр, погруженный в жидкость, через другое — канальная воронка. Жидкость нагревают на масляной бане, стараясь, чтобы термометр, погруженный в жидкость, показывал все время температуру 135° — 145° (или ниже 135°), и прибавляют по каплям приготовленный вышеуказанным образом раствор сернокислого метоксидназобензола. Образующийся при этом гваякол перегоняется с водяными парами и собирается в приемнике, отчасти растворяясь в перегнавшейся воде. Полученный дистиллат насыщают поваренной солью, экстрагируют эфиром и высаливают эфирную вытяжку безводной глауберовой солью. Отфильтровав от сернокислого натрия, отгоняют эфир и перегоняют получившийся гваякол, собирая фракцию, переходящую около 200°. Фракция эта застывает в кристаллы, плавящиеся при 31° — 32°.

Свойства: Чистый гваякол представляет бесцветные, ромбоэдрические кристаллы, с точкой плавления 33°; обладает приятным запахом. Точка кип. при норм. давлении 205°, при 10 мм. — 792°. Уд. в. жидкого гваякола 1,143 при 15°. В воде растворяется 1:50, легко растворим в алкоголе, эфире, уксусной кислоте и пр.

Спиртовой раствор окрашивается небольшим количеством хлорного железа в синий цвет, большим количеством — в зеленый.

Испытание: Чистота гваякола узнается по цвету, запаху, точке плавления, точке кипения, удельному весу. Чистый препарат должен растворяться в воде 1:50 с нейтральной реакцией. Крепкая серная кислота не должна окрашивать гваякол при обыкновенной температуре.

Литература: Smith, Chl. 1898 II, 31; DRP. 95339; Chl. 1898 I, 542.

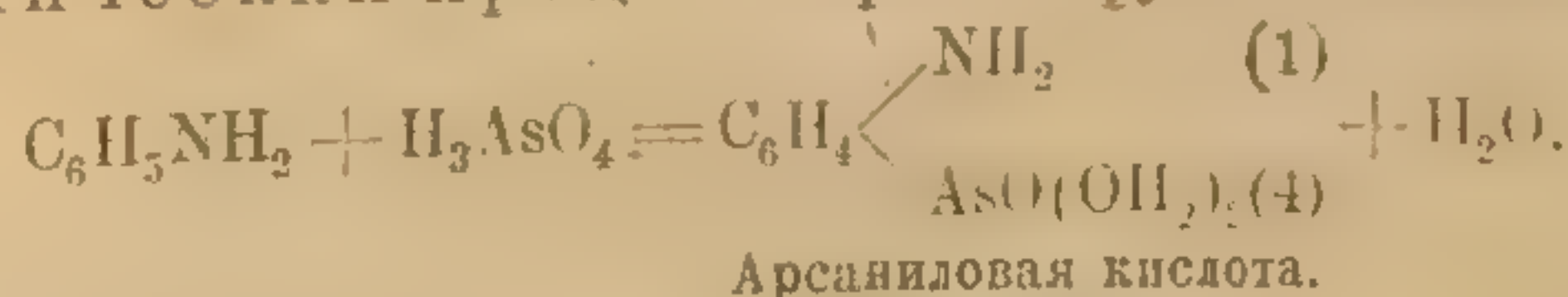
15. Сальварсан ¹⁾:

а) **п-аминофениларсиновая кислота:**



Арсаниловая кислота, атоксипловая кислота.

1. **Химический процесс при получении по Вешампу.**

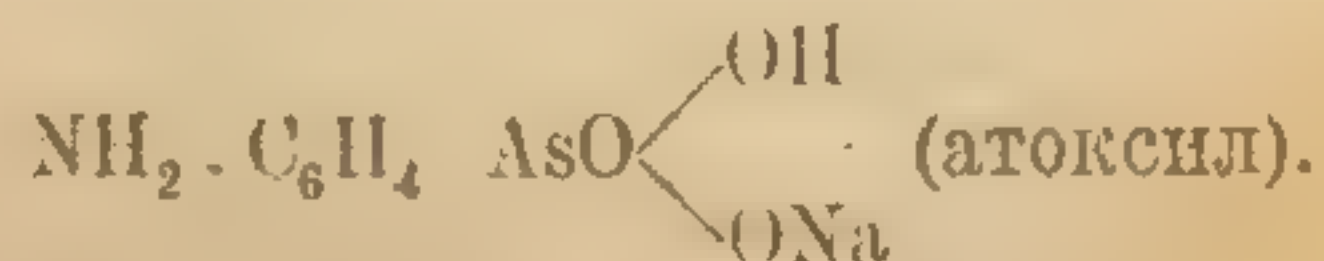


Получение:

70 гр. мелкопестертой мышьяковой кислоты,
400 » анилина.

¹⁾ Сальварсан производят Госуд. Химико-Фармац. заводы № 6 и 8, а также Центр. Химич. Лабор. Анилатреста.

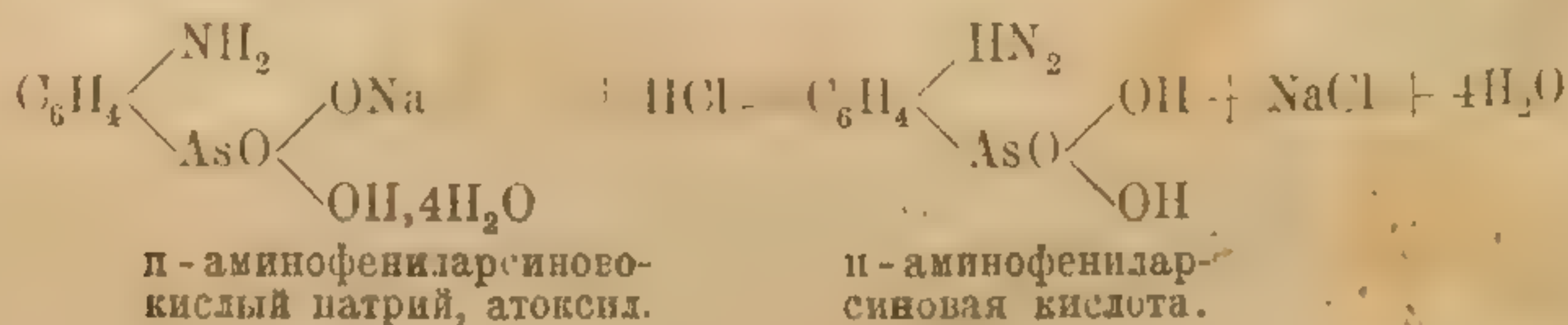
В стакан вносят 70 гр. мелкоизтертой мышьяковой кислоты и вливают 400 гр. свежеперегнанного аммиака; смесь нагревается на масляной бане при 180° в течение 3-4 часов. По охлаждении до 100° темно-окрашенную смесь вливают тонкой струей в водный раствор едкого натра (20 гр. NaOH в 200 куб. см. воды). В делительной воронке отделяют водный раствор натриевой соли арсениковой кислоты от избытка аммиака, фильтруют его через складчатый фильтр и нейтрализуют 45 куб. см. крепкой соляной кислоты. Из нейтрального раствора медленно выделяется кислота. Для очищения продукт растворяют в концентрированном, горячем едком натре, взятом в таком количестве, чтобы лакмус слегка окрашивался в синий цвет. Такой щелочной раствор вливают в алкоголь и при этом выделяется в виде кристаллов натриевая соль, плохо растворимая в спирту. Это натриевое соединение представляет собою белое вещество следующей структуры:



Оно кристаллизуется с различными количествами кристаллизационной воды, хорошо растворимо в воде, трудно в спирту и в других органических растворителях.

Свободную кислоту можно получить нейтрализацией водного раствора натриевой соли эквивалентным количеством кислоты; она получается в виде белого кристаллического осадка.

2. Химический процесс при получении из продажного атоксила:



Получение:

155 гр. продажного атоксила,
600 куб. см. воды,
65 куб. см соляной кисл. (уд. в. 1,12).

К 155 гр. продажного атоксила, т.-е. монопотриевой соли арсениковой кислоты, растворенных при слабом нагревании в 600 куб. см. воды, прибавляют 65 куб. см. соляной кислоты (уд. в. 1,12). Смесь оставляют на несколько часов стоять, после чего выделившуюся массу отсасывают, промывают сначала чистой холодной водой (не содержащей соляной кислоты), затем спиртом и эфиром и высушивают на воздухе. Выход количественный.

Свойства: Кислота легко растворима в метиловом, трудно в этиловом спирте и ледяной уксусной кислоте, почти нерастворима в эфире, ацетоне, бензоле и хлороформе. Она обладает слабо выраженными основными свойствами. Если к раствору натриевой соли прибавить минеральной кислоты в избытке, то первоначально образовавшийся осадок опять растворяется. Уксусная кислота, взятая в избытке, его не растворяет, вследствие чего уксуснокислый натрий выделяет арсениловую кислоту из растворов в минеральных кислотах.

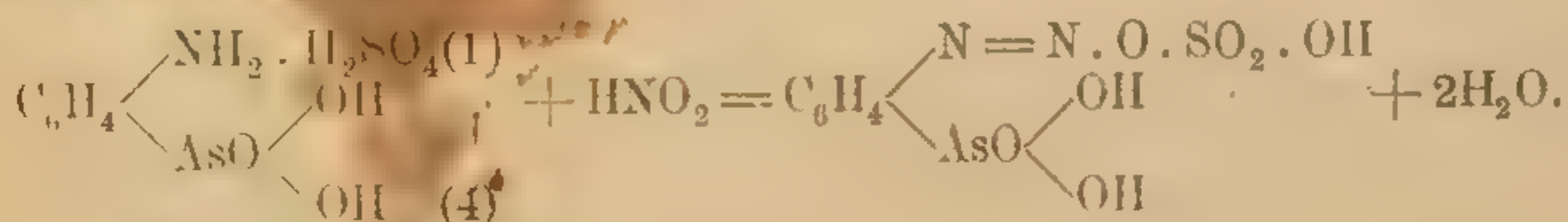
Литература: Ber. 40, 3295; Ber. 41, 1672 C. R. 56, I, 1172, 1863 г. Jahr. 1863 г., 414. Э. Фрелих. «Практическое введение в органическую химию». Рига, 1912 г., стр. 134.

б) п-оксифениларсиновая кислота:

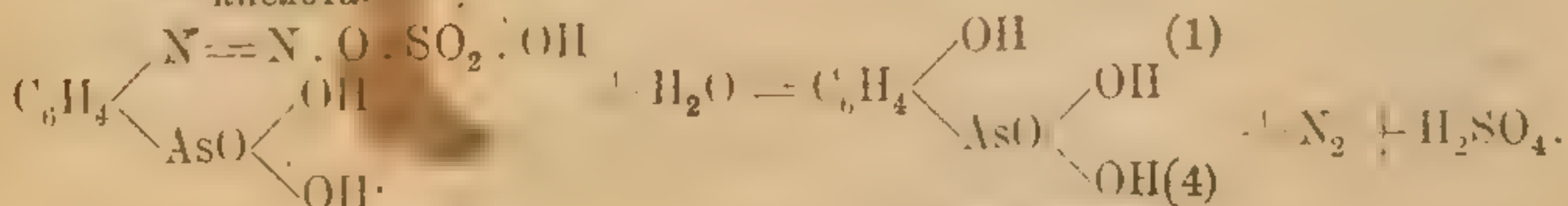


Феноларсиновая кислота.

I. Химический процесс при получении из арсениловой кислоты:



п-аминофениларсиновая кислота.



п-оксифениларсиновая кислота.

Получение:

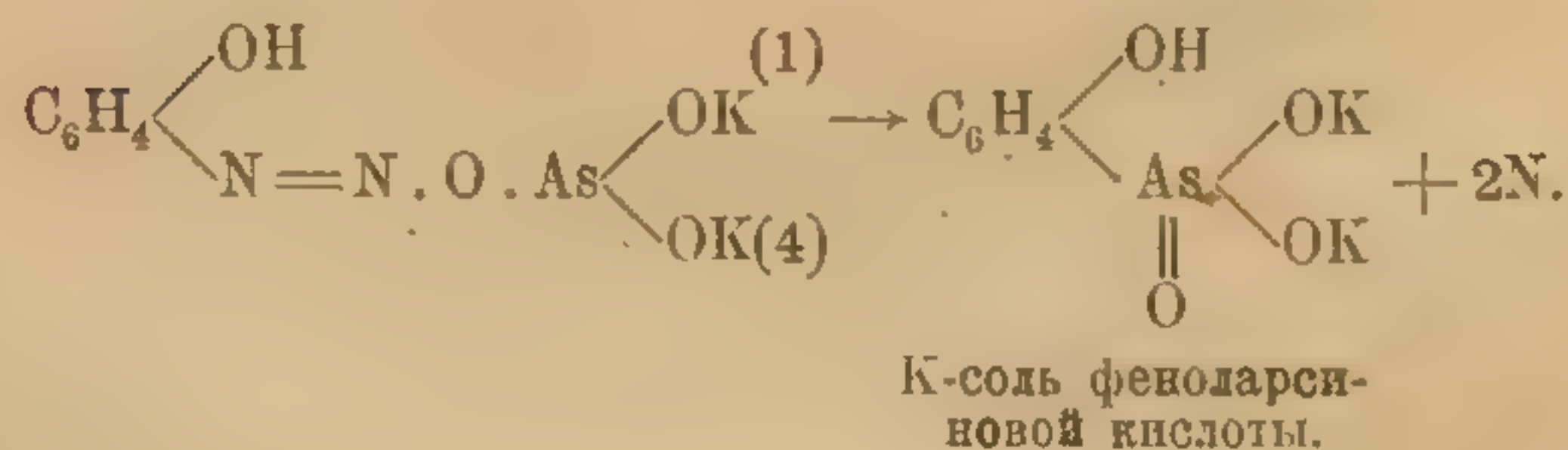
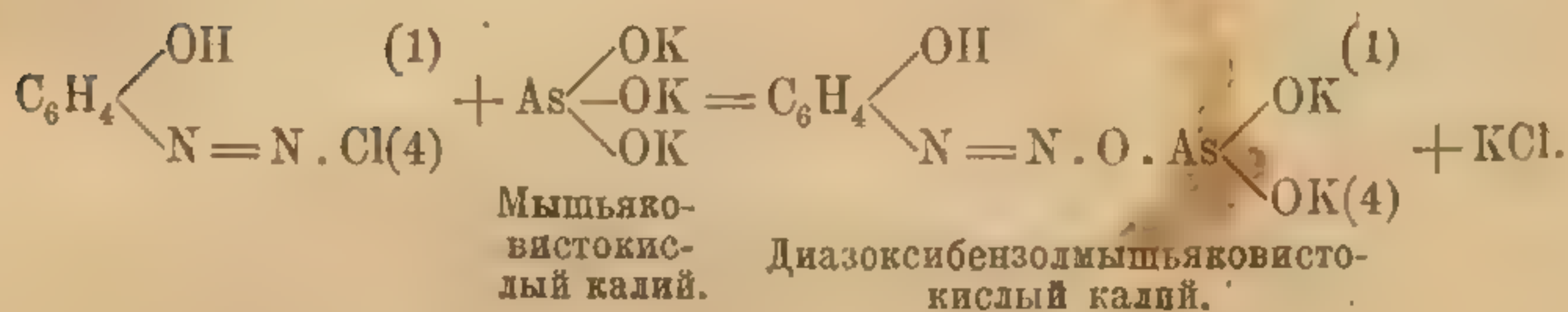
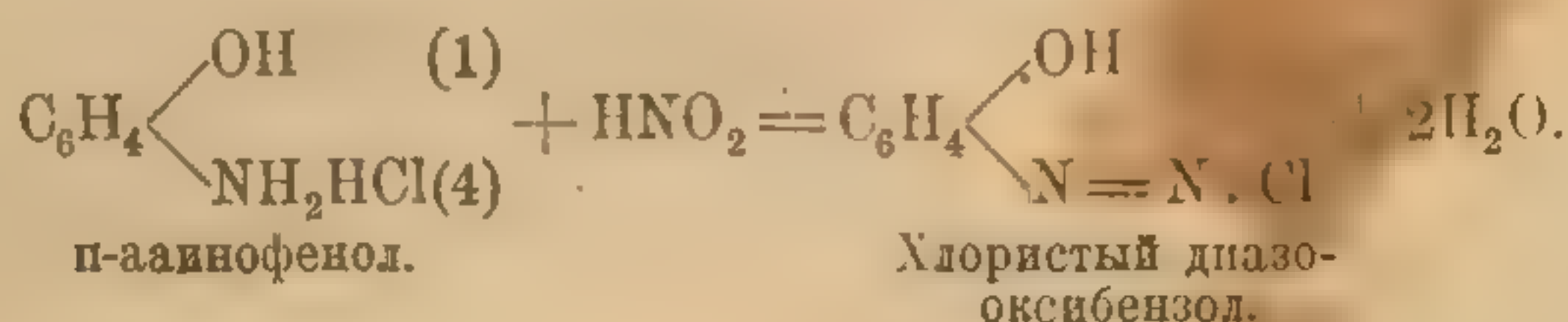
217 гр. п-аминофениларсиновой кислоты,
2500 + 350 куб. см. воды,
81,6 куб. см. конц. серной кислоты,
70 гр. чистого азотистокислого натрия,
20 „ безводного сернокислого натрия,
углекислый барий.

В раствор 217 гр. п-аминофениларсиновой кислоты в 2,5 литрах воды и 81,6 куб. см. конц. серной кислоты, охлажденный до 0°, вносят в несколько приемов, при сильном помешивании, 70 гр. чи-

стого азотистокислого натрия, растворенного в 350 куб. см. воды. Отфильтрованный раствор диазосоединения нагревают вначале до 70° и затем кипятят со взмученным углекислым барием до тех пор, пока отфильтрованный раствор не перестает давать реакцию на серную кислоту. Когда это достигнуто, прибавляют 20 гр. безводного сернокислого натрия и немного животного угля, отфильтровывают выделившийся сернокислый барий и уголь. Фильтрат выпаривают до кристаллизации. Выход около 70%.

Для очищения сырую однонатриевую соль п-оксибензларсеновой кислоты перекристаллизовывают из разбавленного спирта (2 объема спирта, 1 объем воды), после чего она представляет белые иглы, которые легко растворяются на воде, давая нейтральную реакцию. Эти иглы содержат 2½ молекулы кристаллизационной воды.

II. Химический процесс при получении по немецкому патенту 250624:



Получение:

- 1,09 ч. п-аминофенола,
- 6,00 ч. воды,
- 2,00 ч. конц. соляной кисл. (уд. в. 1,16),
- азотистокислый натрий,
- конц. раствор едкого натра,

1,50 ч. мышьяковистокислого натрия,
6,00 ч. воды,
животный уголь,
спирт.

Из 1,09 ч. п-аминофенола в 6 ч. воды и 2 ч. конц. соляной кисл. (уд. в. 1,16) готовят обычным образом раствор хлористого диазоксибензола¹⁾. Туда приливают вначале конц. раствор едкого натра (до щелочной реакции), затем раствор 1,5 ч. мышьяковистокислого натрия в 6 ч. воды. Смесь (она должна иметь слабощелочную реакцию) нагревают до тех пор, пока не прекратится выделение азота. Тогда ее нейтрализуют, фильтруют, к фильтрату прибавляют небольшое количество животного угля и выпаривают его до начала кристаллизации. При этом выделяется натриевая соль п-оксифениларсиновой кислоты; ее перекристаллизовывают из алкоголя.

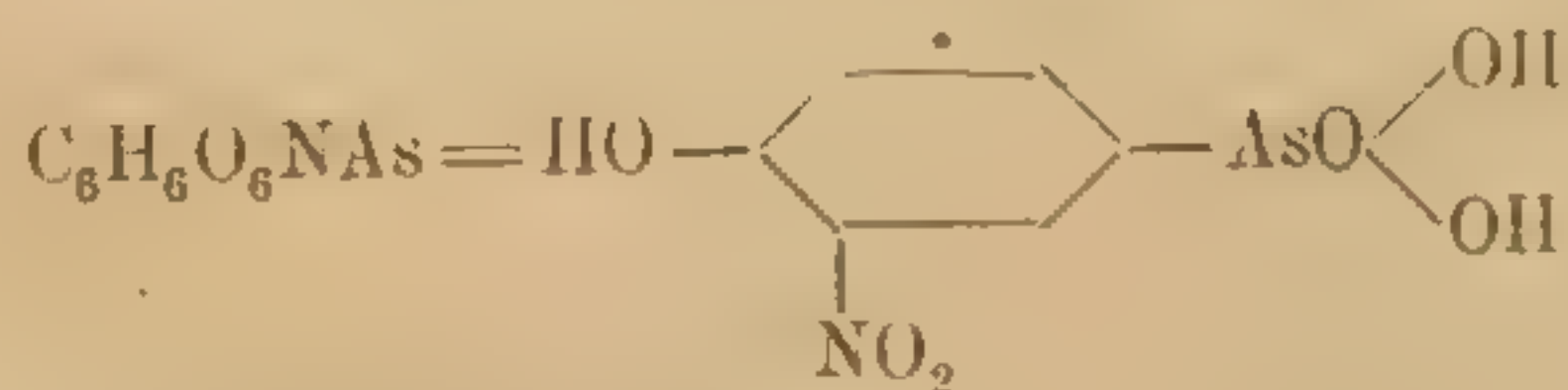
Свойства: п-оксифениларсиновая кислота кристаллизуется из ледяной уксусной кислоты в виде маленьких желтоватых призм, плавящихся при 173—174° с разложением. Она легко растворяется в холодной воде, ацетоне и разбавленном спирте, в эфире же и уксусном эфире трудно растворима.

Водный раствор натриевой соли феноларсиновой кислоты не дает с минеральными кислотами осадка, так как п-оксифениларсиновая кислота легко растворима в воде.

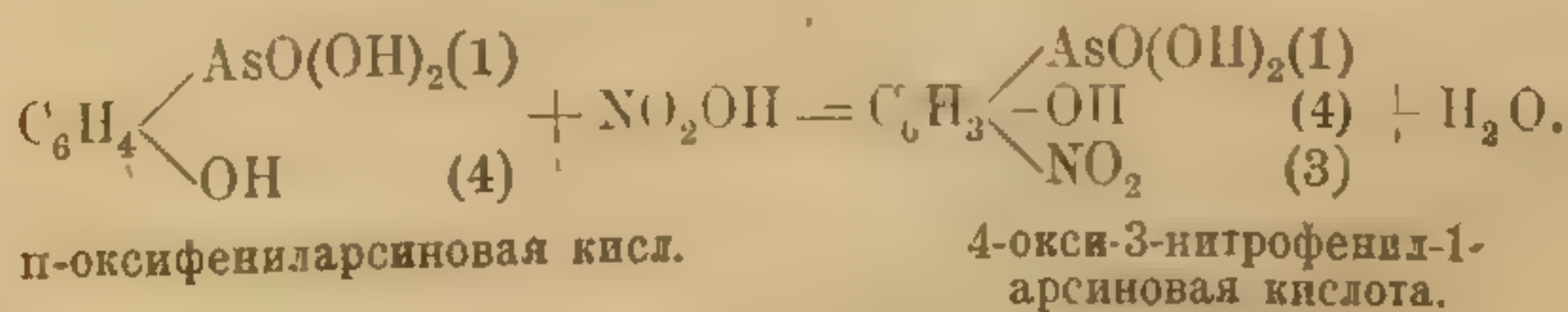
При действии бромной воды отщепляется мышьяковый остаток и получается трибромфенол. С хлористым железом окрашивания не получается.

Литература: Ber. 41, 1854; DRP. 205616, СЫ. 1909 (1) 807; DRP. 250624; Frt. t. X, стр. 1254.

с) 4-окси-3-нитрофенил-1-арсиновая кислота:



Химический процесс:



¹⁾ См. стр. 8

Получение:

- 144 гр. сухой моноватриевой соли оксифениларсиновой кислоты,
450 куб. см. конц. серной кислоты,
39 » » азотной кисл. уд. в. 1,4,
39 » » конц. серной кислоты,
2250 » » воды.

Получение свободной п-оксифениларсиновой кислоты, вследствие ее большой растворимости, сопряжено с потерями, поэтому рекомендуется исходить из моноватриевой соли, которую следует предварительно высушить на водяной бане.

144 гр. высушенной соли вносят несколькими порциями, при охлаждении охлаждающей смесью и при сильном помешивании, в 450 куб. см. конц. серной кислоты. Затем, продолжая помешивать, прибавляют по каплям смесь теоретического количества азотной кислоты (39 куб. см. уд. в. 1,4) и равного объема конц. серной кислоты, при этом температура не должна подниматься выше 0°.

Когда вся нитрующая смесь прибавлена, температуру поднимают в течение нескольких часов до 10°, продолжая при этом помешивать; затем всю массу вливают в 2250 куб. см. воды. Выделившуюся после 24—48-часового стояния нитрокислоту отсасывают, промывают сначала насыщенным раствором поваренной соли, не содержащей серной кислоты, затем чистой водой и сушат на водяной бане. Выход 65—75% теоретич. колич. Выпариванием водных растворов можно еще выделить небольшое количество нитрокислоты. Если придерживаться точно вышеописанного рецепта, то можно получить продукт, не содержащий динитросоединения.

Кристаллизуют кислоту из горячей воды при кипячении с животным углем.

Свойства: Мононитрооксифениларсиновая кислота представляет желтовато-белый кристаллический порошок или призмы янтарно-желтого цвета, которые при нагревании разлагаются со вспышкой. Вещество это сравнительно хорошо растворимо в горячей воде, давая раствор желтого цвета. Окраска растворов почти исчезает от прибавления минеральных кислот; в холодной воде кислота мало растворяется, еще меньше в разбавленных минеральных кислотах. Оксинитрофениларсиновая кислота хорошо растворима в метиловом и этиловом спирте, ледяной уксусной кислоте, 50-процентной уксусной кислоте; в эфире и в уксусном эфире она нерастворима.

Кислота растворяется в щелочах, давая раствор интенсивно-желтого цвета. Растворяя в соответственном количестве едкого натра и осаждавая спиртом, можно получить моноватриевую соль вышеописанной кислоты (светло-желтого цвета, реакция кислая), ди-нат-

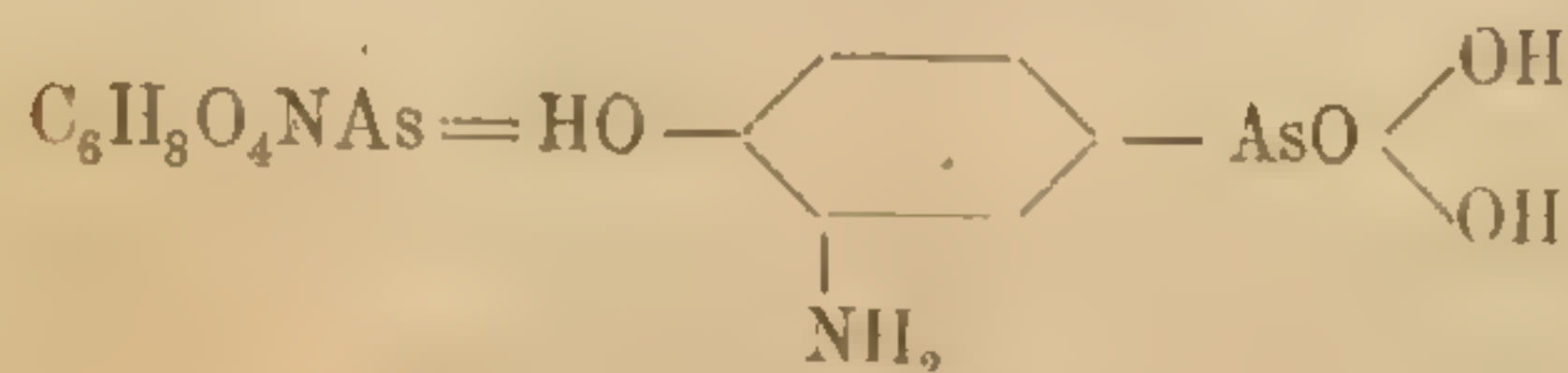
риевую соль (оранжевого цвета, реакция нейтральная) и тринариевую соль (реакция щелочная на лакмус, нейтральная на фенолфталеин).

Испытание:

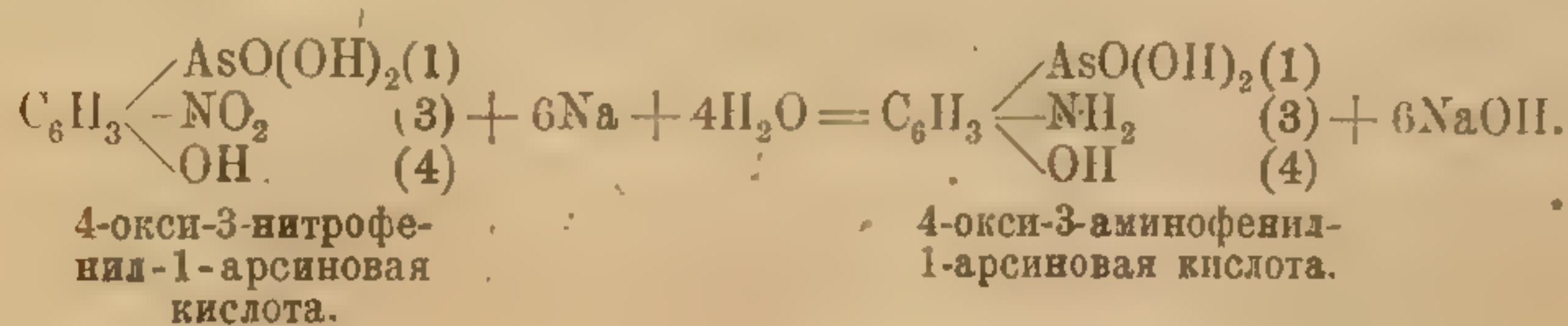
На присутствие динитросоединения: щелочной раствор не должен окрашиваться в темно-красный цвет при прибавлении небольшого количества водородосернистокислого натрия.

Литература: L. Benda и A. Bertheim, Ber. 44. 3445; DRP. 224953; Cbl. 1910 II. 702; DRP. 235141; Cbl. 1911, II, 115.

d) 4-окси-3-аминофенил-1-арсиновая кислота:



Химический процесс:



Получение:

31,6 гр. нитрофеноларсиновой кисл.,
600 куб. см. метилового спирта,
840 гр. 4-процентной амальгамы натрия,
120 куб. см. воды,
150 куб. см. соляной кислоты (уд. в. 1,19),
10/1-норм. раствор едкого натра,
25 куб. см. ледяной уксусной кисл.

На кипящей водяной бане нагревают в колбе с обратным холодильником раствор 31,6 гр. нитрофеноларсиновой кислоты в 600 куб. см. метилового спирта с 840 гр. 4% амальгамы натрия. Нагревание ведут до тех пор, пока не прекратится выделение газа. Когда это произошло, отгоняют, по возможности, сполна весь спирт, к остатку приливают 120 куб. см. воды, отделяют от ртути и прибавляют 150

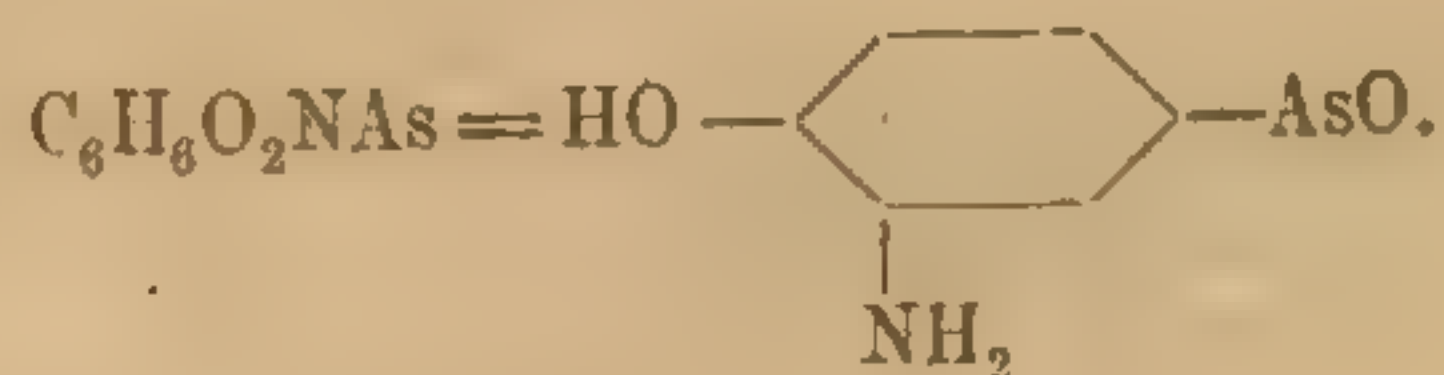
куб. см. соляной кислоты (уд. в. 1,19). На следующий день отсасывают от выделившихся примесей, поваренной соли и т. п. Фильтрат кипятят с животным углем и после повторного фильтрования приливают $10\frac{1}{1}$ -норм. раствор едкого натра до тех пор, пока реакция на конго не исчезнет, в то время, когда на лакмус реакция еще сильно кислая. При этом начинается выделение кристаллов аминooksифениларсиновой кислоты. Для полноты осаждения прибавляют еще около 25 куб. см. ледяной уксусной кислоты и после полного охлаждения отсасывают слегка окрашенный продукт, промывают чистой водой и сушат в эксикаторе. Выход до 87% теорет. колич.¹⁾.

Вполне очистить его кристаллизацией не удастся. Для того, чтобы получить его в совершенно чистом состоянии, поступают следующим образом: растворяют 2,3 гр. в 20 куб. см. воды и 5,2 куб. см. соляной кислоты (уд. в. 1,12), кипятят недолго с животным углем и фильтрат осаждают раствором 5,5 гр. кристаллического уксусного натрия в 10 куб. см. воды. Полученный, таким образом, продукт почти белый. Его отсасывают, промывают водой и сушат в эксикаторе.

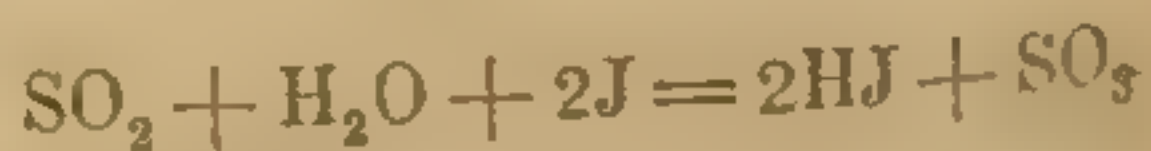
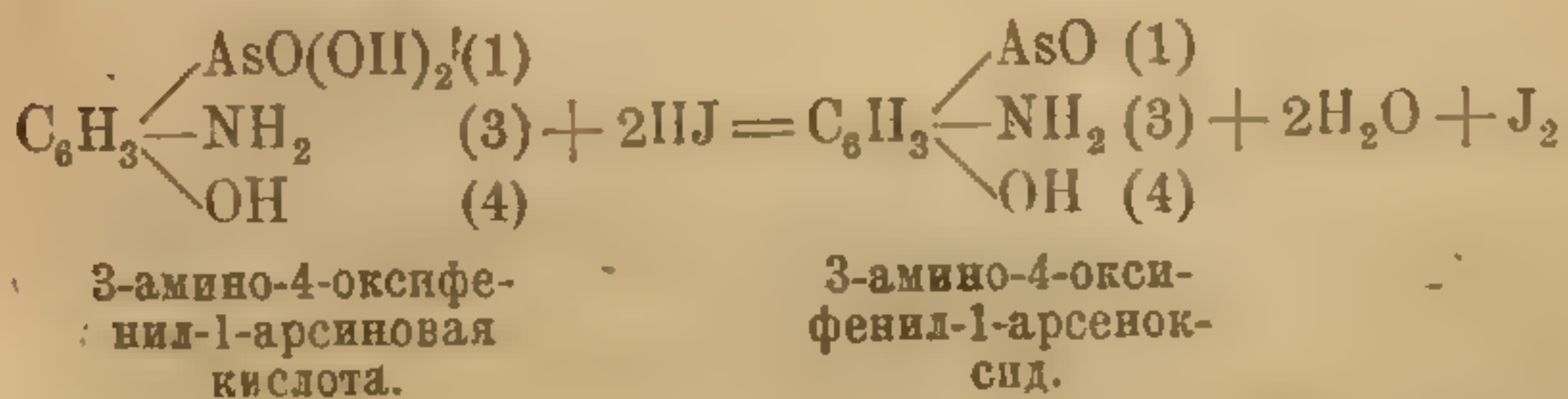
Свойства: Кристаллический порошок, при нагревании не плавящийся, но разлагающийся при 170°. Чрезвычайно мало растворим в холодной воде, а также и в органических растворителях. Соединение это легко растворимо в щелочах и выделяется обратно из таких растворов при прибавлении эквивалентного количества минеральных кислот, в избытке же кислоты оно снова растворяется.

* Литература: P. Ehrlich и A. Bertheim, Ber. 45, 756.

е) 3-амино-4-оксифенил-1-арсеноксид:



Химический процесс:



¹⁾ Качество и количество продукта находится в зависимости от степени чистоты амальгамы натрия, которая должна быть свежеприготовленной из чистой ртути.

Получение:

46,8 гр. аминифеноларсиновой кислоты,
360 куб. см. воды,
208 куб. см. соляной кислоты (уд. в. 1,12),
10 гр. иодистого калия,
220 гр. поваренной соли,
сернистый газ,
крепкий аммиак.

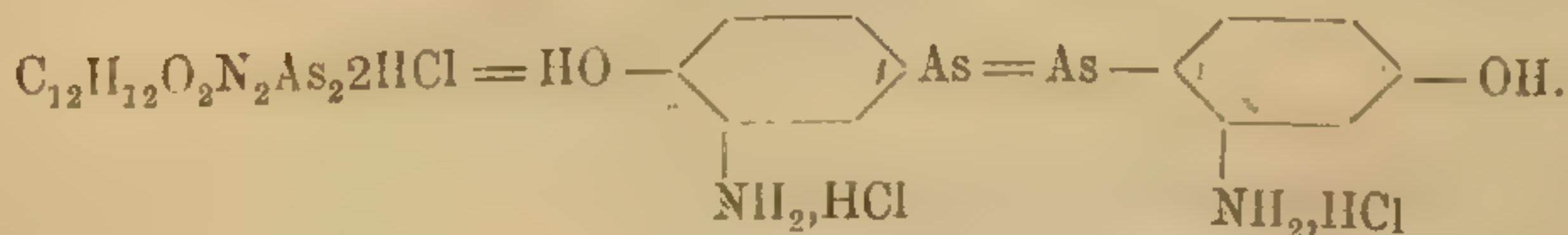
В раствор 46,8 гр. аминифеноларсиновой кислоты в 360 куб. см. воды и 208 куб. см. соляной кислоты (уд. в. 1,12) вносят 10 гр. иодистого калия и пропускают при обыкновенной температуре приблизительно до насыщения умеренно-сильный ток сернистого газа. К смеси хорошо охлаждаемой и перемешиваемой прибавляют по каплям крепкий раствор аммиака. При этом часть продукта выпадает; для полного осаждения прибавляют 220 гр. поваренной соли. Выделившийся осадок отсасывают, не промывая его, и сушат в эксикаторе на глиняной тарелке. Полученный таким образом аминифениларсеноксид представляет сырой продукт, содержащий значительную примесь поваренной соли. Однако, в таком виде он годен для получения сальварсана. Содержание чистого арсеносоединения определяется подометрическим методом.

Выход чистого аминифениларсеноксида составляет 67% теоретического количества.

Свойства: 3-амино-4-оксифенил-1-арсеноксид легко растворим в щелочах и в кислотах; также растворим в уксусной кислоте. В воде он растворяется с нейтральной реакцией, легко растворим в метиловом и этиловом спиртах; в абсолютном эфире он не растворим, но растворяется при прибавлении к эфиру некоторого количества метилового или этилового спирта.

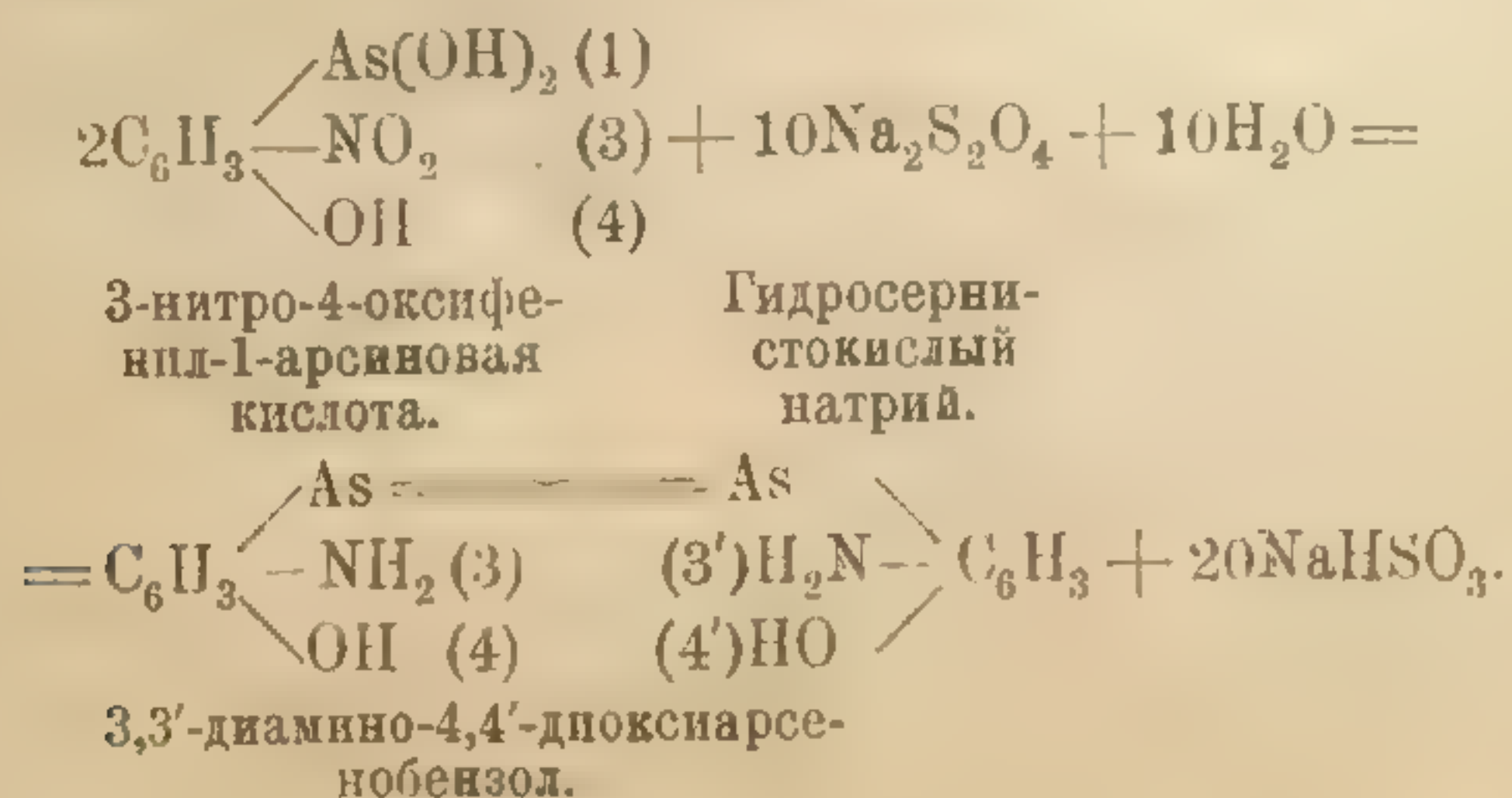
Литература: P. Ehrlich и Bertheim, Ber. 45, 759.

f) Сальварсан:



Средняя хлористоводородная соль
3,3'-диамино-4,4'-диоксипарсенбензола,
salvarsan, Ehrlich-Hata „606“.

1. Химический процесс при получении путем полного восстановления 3-нитро-4-оксифенил-1-арсиновой кислоты:



Получение:

13 + 4,5 литров воды,

513 гр. кристаллического хлористого магния,

2950 гр. гидросернистокислого натрия (80%),

197 гр. 3-нитро-4-оксифениларсиновой кислоты,

135 куб. см. $^{10}/_1$ N раствора едкого натра,

1700 куб. см. метилового спирта,

метиловоалкогольная соляная кислота, содержащая 27,4 гр. HCl.

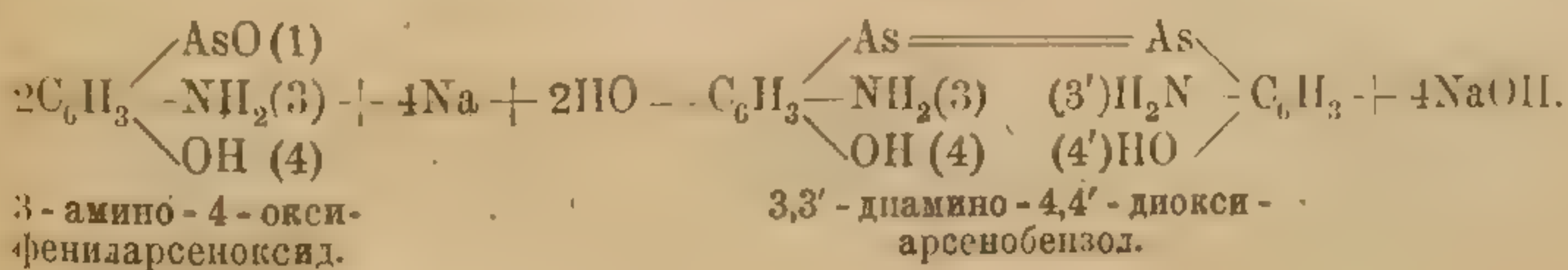
В эмалированный сосуд, емкостью в 30 литров, снабженный мешалкой и термометром, вносят 13 литров воды и 513 гр. кристаллического хлористого магния; затем при перемешивании жидкости прибавляют 2950 гр. гидросернистокислого натрия¹⁾ (80 %) и непосредственно за этим туда же вливают охлажденный раствор 197 гр. 3-нитро-4-оксифениларсиновой кислоты (0,75 мол.) в 4,5 литрах воды и 135 куб. см. $^{10}/_1$ -нормального раствора едкого натра. Затем сосуд неплотно закрывают деревянной крышкой, ставят на водяную баню, которую нагревают горелкой Флетшера таким образом, чтобы температура в сосуде, в котором происходит реакция, была равна 55—60°. При нагревании сейчас же начинается выделение мелко-кристаллического, желтого осадка, количество которого все увеличивается. Нагревание продолжают до тех пор, пока отфильтрованная проба при нагревании не перестанет или будет уже слабо мутиться. Последнее служит признаком окончания восстановления, что достигается обыкновенно после $1\frac{1}{2}$ —2-часового нагревания. Во время течения реакции приходится сильно перемешивать жидкость. По окончании нагревания полученную при восстановлении массу отсасывают и отжимают. Таким образом получают сырой диаминдоксиарсенобензол, который

¹⁾ Получение его см. стр. 126.

еще загрязнен неорганическими веществами, дающими золу, сернистой кислотой и также небольшими количествами мышьяковосернистых соединений. Примеси эти удаляются переводением сырого основания в среднюю хлористоводородную соль. При этом превращении сохраняющееся, если соблюдать известные предосторожности. Для получения хлористоводородной соли еще влажный осадок растворяют в 1700 куб. см. метилового спирта с прибавлением теоретического количества метиловоалкогольной соляной кислоты (0,75 мол. $\text{HCl} = 27,4$ гр.). Получившийся раствор фильтруют, к фильтрату приливают сильно охлажденный эфир (все эти операции надо проделать при возможном отсутствии воздуха), при этом выпадает хлористоводородный диаминодиоксисарсенобензол в виде мелкого, микрокристаллического осадка, бледно-желтого цвета. Его отсасывают, промывают абсолютным эфиром и сушат в вакуум-экзекторе над серной кислотой и над параффином. Приготовленный препарат сохраняется в запаянных трубках, из которых выкачан воздух или наполненных каким-либо индифферентным газом.

Выход 145 гр. (около 82% теоретического количества).

II. Химический процесс при получении из 3-амино-4-оксифениларсеноксида:



Получение:

9,05 гр. сырого аминифеноларсеноксида,
30 куб. см. воды,
32 + 25 + 25 куб. см. $\frac{2}{1}$ N уксусной кислоты,
3 × 28,8 гр. 1% амальгамы натрия = 1,15 гр. Na,
60 куб. см. метилового алкоголя,
метиловоалкогольная соляная кислота, содержащая 0,91 гр. $\text{HCl} = 0,025$ мол. HCl ,
700 куб. см. сильно охлажденного эфира.

В раствор 9,05 гр. сырого аминифеноларсеноксида (соответствующего 4,98 гр. чистого вещества = 0,025 гр. мол.) в 30 куб. см. воды

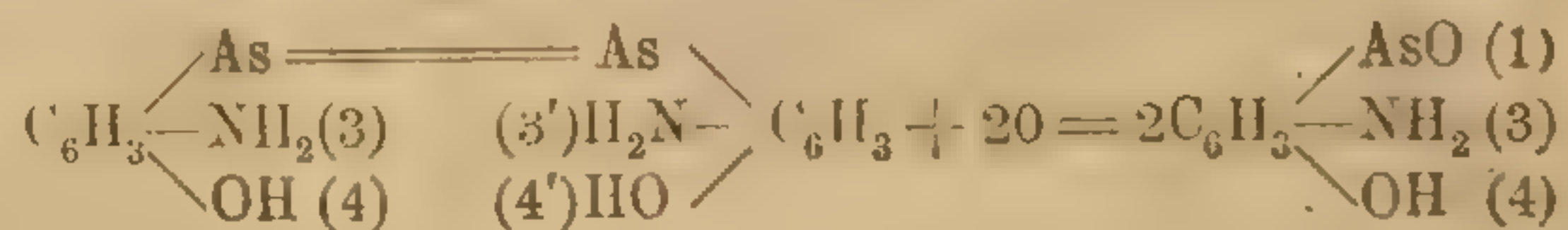
и 32 куб. см. $2\frac{1}{1}$ N уксусной кислоты вносят 28,8 гр. $1\frac{0}{6}$ амальгамы натрия. Смесь оставляют стоять при комнатной температуре, взбалтывая ее по временам, при этом выделяется желтый осадок. После того, как все количество амальгамы натрия израсходовано, вносят в смесь 2 раза по 25 куб. см. $2\frac{1}{1}$ N уксусной кислоты и 28,8 гр. амальгамы натрия.

Отфильтрованная после этого проба не должна давать реакции с небольшим количеством гидросернисто-кислого натрия. Произведенное таким образом восстановление проходит количественно, на что приходится потратить амальгамы натрия в 3 раза больше против требуемого теорией количества. Выделившийся осадок отсасывают, хорошо промывают водой, отжимают и вносят его в 60 куб. см. метилового алкоголя. После прибавления теоретического количества метилалкогольной соляной кислоты (0,91 гр. = 0,025 мол. HCl) фильтруют получившийся раствор и к фильтрату прибавляют 700 куб. см хорошо охлажденного эфира и дальше поступают по вышеуказанному способу.

Выход 3,3 гр. = 56% теоретич. колич. Полученная таким образом хлористоводородная соль содержит кристаллизационный спирт.

Свойства: Микрокристаллический порошок бледно желтого цвета, разлагающийся при 175° , легко растворим в воде, метиловом спирте, этиленгликоле, глицерине, плохо растворим в этиловом спирте (1:12), очень плохо в ледяной уксусной кислоте, ацетоне, эфире, концентрированной соляной кислоте. Желтый водный раствор реагирует кисло на лакмус.

В противоположность хлористоводородной соли сернокислая соль диаминодиоксисарсенобензола очень трудно растворима в воде; поэтому очень разбавленные растворы хлористоводородной соли дают с серной кислотой или сернокислыми солями желтовато-белый осадок. Сальварсан очень легко окисляется и на воздухе быстро переходит в аминоксифениларсеноксид согласно уравнению:



Это обстоятельство имеет очень важное значение при практическом применении сальварсана в качестве целебного средства, так как аминоксифениларсеноксид в 20 раз более ядовит, чем чистый сальварсан.

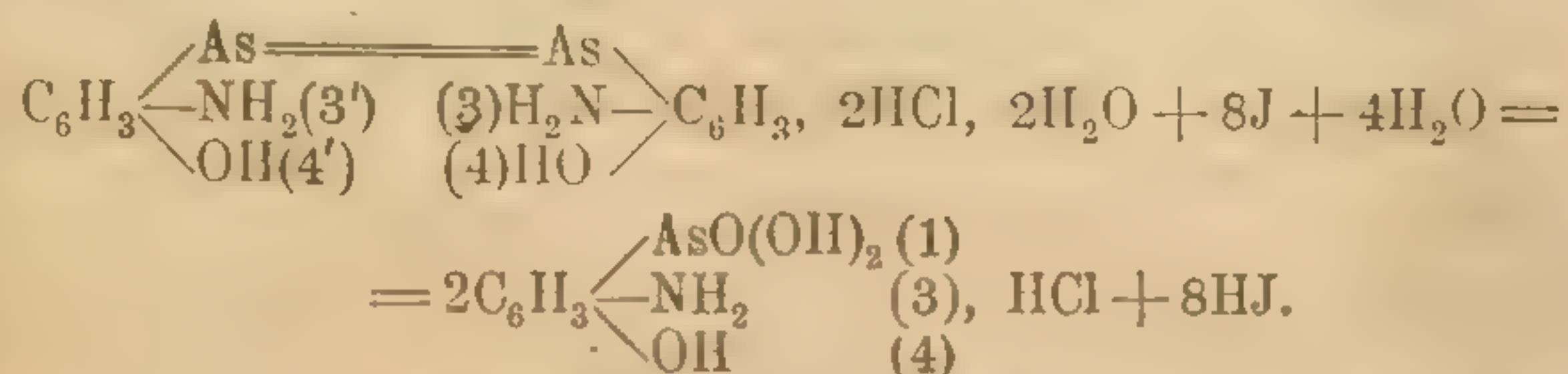
Реакции на сальварсан: Раствор п-диметил-амидо-бензальдегида в разбавленной соляной кислоте дает с раствором сальварсана вначале оранжевое окрашивание и вслед за этим оранжевый осадок. Реакция довольно заметна также и в сравнительно разбавленных рас-

творях, но она становится чувствительнее, если к раствору альдегида прибавляют небольшое количество сулемы.

Хлорное железо окрашивает раствор сальварсана, даже при разбавлении 1 : 15000, вначале в зеленый цвет, быстро переходящий в красный.

При прибавлении 1 куб. см. воды и 5 куб. см. $\frac{1}{10}$ N. раствора азотнокислого серебра к раствору 0,1 гр. сальварсана в 1 куб. см. метилового спирта получается интенсивно-красное окрашивание; если же в этот красный раствор влить 5 куб. см. 25% азотной кислоты, тогда выделяется осадок коричнево-желтого цвета.

Количественное определение: Количественное определение объемным путем по способу Отто Гебеля основано на том, что раствор иода окисляет сальварсан в амидофеноларсиновую кислоту согласно уравнения:

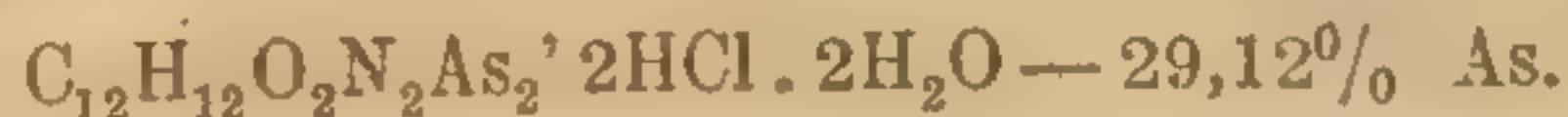


Согласно этой формуле приходится употребить 8 атомов иода, но так как реакция обратима, то на самом деле израсходуется 7,509 атомов иода; таким образом 1 куб. см. $\frac{1}{10}$ N раствора иода соответствует только 0,006326 г. сальварсана.

Испытание: Чистоту препарата узнают по его внешнему виду, по его растворимости и по количественному содержанию мышьяка. Чистый безводный препарат должен содержать по формуле:



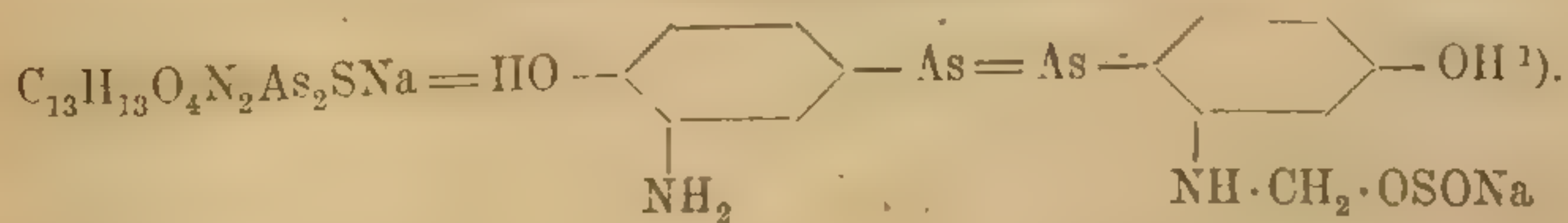
по формуле же:



Препарат этот готовится фабрикой в Гехсте, которая выпускает его в продажу в ампульках, наполненных индифферентным газом и содержащих 0,6 гр. сальварсана.

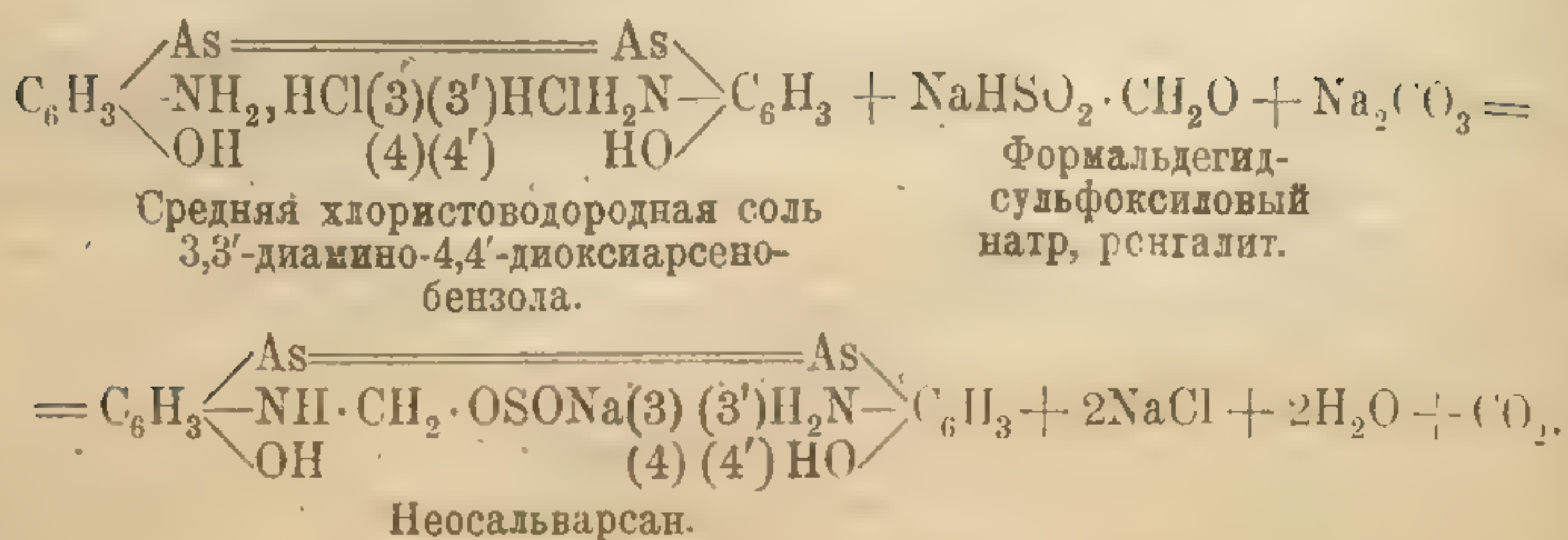
Литература: P. Ehrlich и A. Bertheim, Ber. '45, 756; Ar. 249, 49—56; Cbl. 1911, I, 1155; Cbl. 1911, II, 1965; Ar. 249, 241; Cbl. 1911, II, 106; Cbl. 1912, II, 750. A. Bertheim: Handbuch der organischen Arsenverbindungen, Stuttgart, 1913 г.

16. Неосальварсан:



¹⁾ Структура по Tauton'у, см. Cbl. 1912 г., т. II, стр. 750.

Химический процесс:



I. Получение кислоты:

- 25 гр. средней хлористоводородной соли 3,3'-диамино-4,4'-диоксиарсенобензола (сальварсана),
- 25 гр. воды,
- 250 гр. формальдегидсульфоксилового натра,
- 250 гр. воды,
- 80 куб. см. 10%-ного раствора соды,
- 100 к. см. 12%-ной соляной кислоты.

25 гр. средней хлористоводородной соли 3,3'-диамино-4,4'-диоксиарсенобензола растворяют в 250 гр. воды, туда приливают (при комнатной температуре) при помешивании раствор 250 гр. формальдегидсульфоксилового натра¹⁾ в 250 гр. воды; к этой смеси через час прибавляют 80 куб. см. 10%-ного раствора соды. В чистый раствор приливают 100 куб. см. 12%-ной соляной кислоты. При этом выпадает кислота; ее отсасывают, промывают и сушат в вакууме. Кислота эта содержит только один радикал, содержащий серу.

II. Получение натриевой соли кислоты:

- 20 гр. кислоты, полученной по вышеописанному способу.
- 70—80 гр. воды,
- 20 куб. см. 2%-норм. раствора едкого натра,
- 1.000 куб. см. алкоголя.

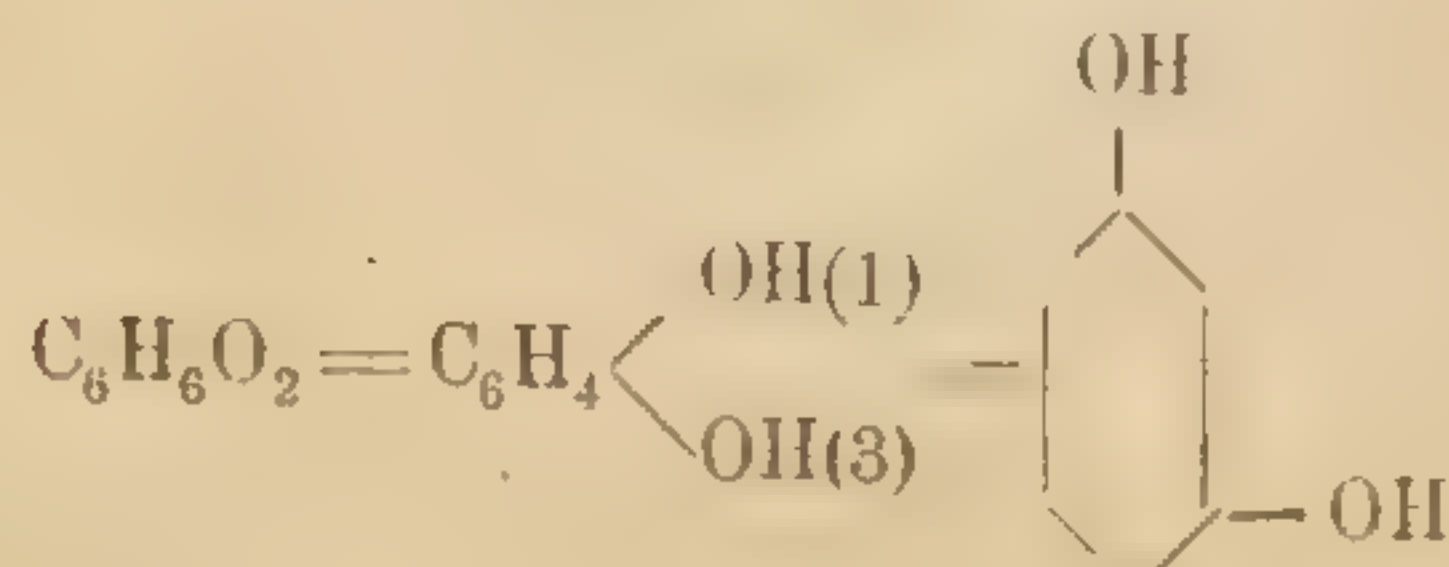
К 20 гр. кислоты, полученным по вышеописанному способу, прибавляют 70—80 гр. воды и 20 куб. см. 2%-норм. раствора едкого натра. Полученный раствор выливают тонкой струей в 1000 куб. см. алкоголя. Выделившуюся натриевую соль отсасывают, промывают спиртом и высушивают в вакууме. Полученная соль содержит только один атом натрия.

¹⁾ Получение его см. стр. 112.

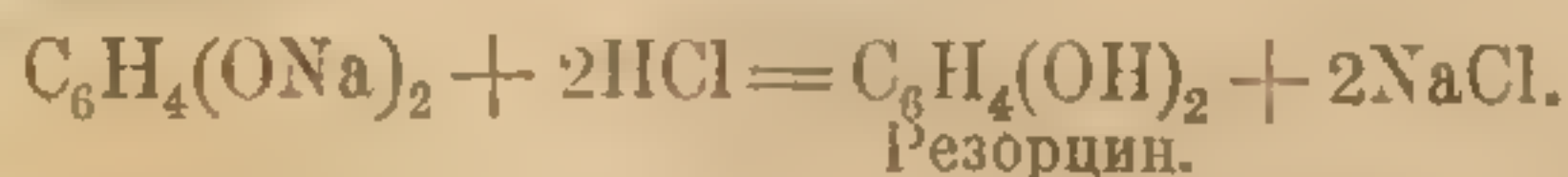
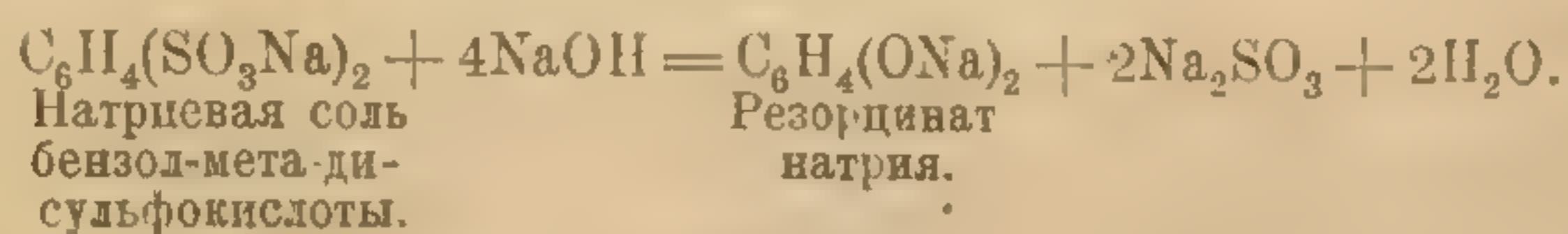
Свойства: Натриевая соль (нео-сальварсан) представляет светло-желтовато-красную массу, легко растворяющуюся в воде. Кислота представляет тоже светло-желтовато-красную массу, трудно растворимую в воде и нерастворимую в алкоголе, эфире, ацетоне и бензоле.

Литература: D. R. P. 245756; Frt. т. X, 1249; СЫ. 1912. I, 1522; СЫ. 1912 II, 750. С. R. 156, 629—31; СЫ. 1913. I, 1356.

17. Резорцин:



Химический процесс:



Получение:

6 ч. натриевой соли бензол-мета-дисульфокислоты;
15 ч. едкого натра.

6 частей натриевой соли бензол-мета-дисульфокислоты при 270° в течение 9 час. сплавляют с 15 частями твердого едкого натра в никелевом тигле. Сплавление производят так же, как указано при получении нафтола и фенола. Охлажденный сплав растворяют в 50 частях кипящей воды, прибавляют соляной кислоты и кипятят раствор некоторое время для удаления сернистой кислоты. Охладив раствор, отфильтровывают от небольшого количества смолистых веществ и фильтрат извлекают эфиром. Эфирную вытяжку сушат безводным сернокислым натрием. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перекристаллизовывают из горячего бензола¹⁾.

Свойства: Резорцин кристаллизуется в виде бесцветных таблиц или призм, растворяющихся в равном по весу количестве воды, легко растворимых в алкоголе и эфире, трудно — в холодном бензоле и

¹⁾ Совершенно чистый резорцин получается при перегонке остатка (после отгонки эфира) в вакууме при 200°, после чего его перекристаллизовывают из спирта (частное сообщ. О. Ю. Магидсона).

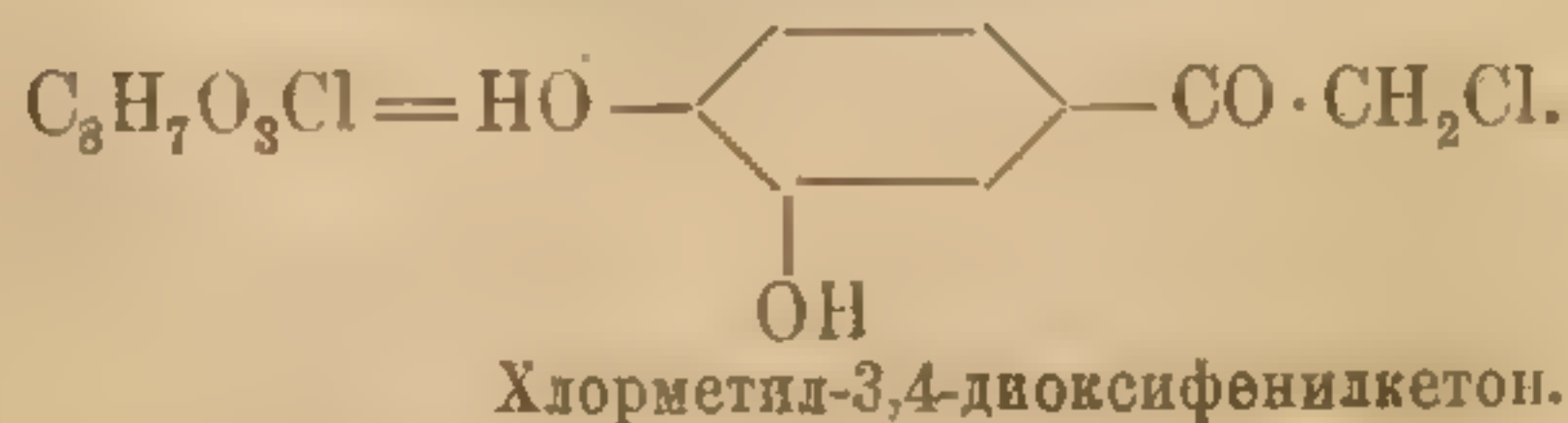
почти нерастворимых в хлороформе и сероуглероде. Резорцин обладает сладким вкусом и очень слабым своеобразным запахом. На свету и воздухе он постепенно краснеет. В совершенно сухом и чистом состоянии резорцин плавится при 118° , менее чистые препараты плавятся при 111° — 112° , точка кипения его 276° . Хлорное железо окрашивает водные растворы резорцина в фиолетовый цвет. При действии холодной, крепкой азотной кислоты образуется тринитрорезорцин. Бромная вода дает с резорцином осадок трибромрезорцина.

Испытание: Чистоту препарата узнают по его цвету, точке плавления, растворимости в равном количестве воды. Его растворы должны быть бесцветны, не иметь запаха и показывать нейтральную или слабо-кислую реакцию. Остаток от прокаливании (зола) не должен весить больше $0,1\%$ взятого вещества.

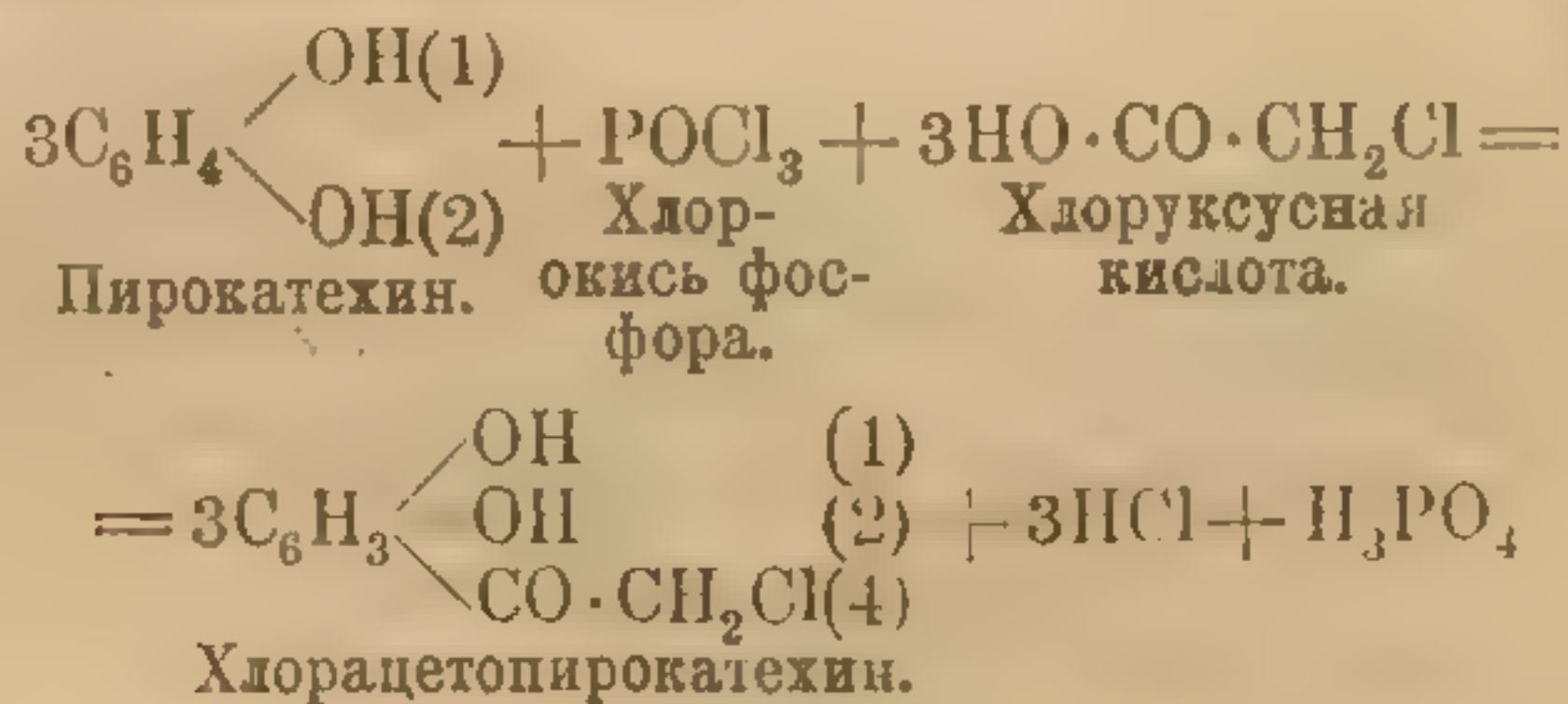
Литература: Degener, Journ-prakt. Chem. [2] 20, 319; Bindschedler, Busch: Jahr. 1878, 1137; Schoop. Z. für chem. Industrie 1887, (2) 4; Groth, Jahr. 1870, 2.

18. Адреналин:

а) Хлорацетопирокатехин:



Химический процесс:



Получение:

110 гр. пирокатехина,
95 гр. хлоруксусной кислоты,
95 гр. хлорокиси фосфора.

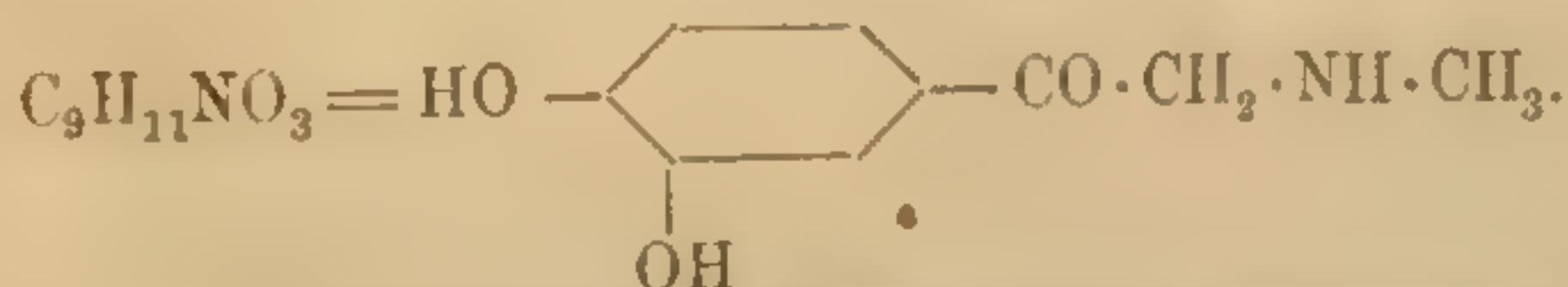
110 гр. пирокатехина и 95 гр. хлоруксусной кислоты сплавляют в колбе на водяной бане, к смеси прибавляют небольшими порциями 95 гр. хлорокиси фосфора; колбу закрывают пробкой, в которой вставлена длинная стеклянная трубка. При нагревании наступает реакция и сопровождается сильным выделением соляной кислоты. Содержимое

колбы сначала представляет бесцветную легкоподвижную жидкость, но по мере подогревания и выделения соляной кислоты она приобретает сначала розовый, затем темно-красный цвет и становится все гуще и гуще. Частое взбалтывание колбы способствует выделению соляной кислоты и увеличивает выход продукта. Когда масса получит буроватый оттенок и сиропообразный вид, реакцию надо считать законченной. Содержимое колбы вливают в тройное по объему количество воды. Вода, разлагая избыток хлороксида фосфора, сильно нагревается и растворяет образовавшийся кетон и не вошедшие в реакцию пирокатехин и хлоруксусную кислоту. При охлаждении из раствора кристаллизуется кетон, выход которого доходит до 80% теоретического, если реакция ведется достаточно осторожно.

Свойства: Хлорацетопирокатехин кристаллизуется в бесцветных призмах, плавящихся при 173° и содержащих одну молекулу кристаллизационной воды, которая может быть удалена нагреванием при 110°. Кетон растворяется легко в горячей, трудно в холодной воде, легко растворим в спирте, хуже в хлороформе, эфире, бензоле и сероуглероде. Водный раствор кетона дает с хлорным железом зеленое окрашивание, которое по прибавлении соды переходит в пурпурно-красное. Хлоркетон восстанавливает, подобно пирокатехину, соли серебра, но не восстанавливает солей окиси меди. В растворах едких и углекислых щелочей кетон легко растворяется, окрашивая раствор в желтый цвет. Хлоркетон окрашивает лакмусовую бумажку в красный цвет и свертывает белок. Он обладает антисептическими свойствами. На кожу и особенно на слизистые оболочки кетон действует раздражающим образом и производит ожоги.

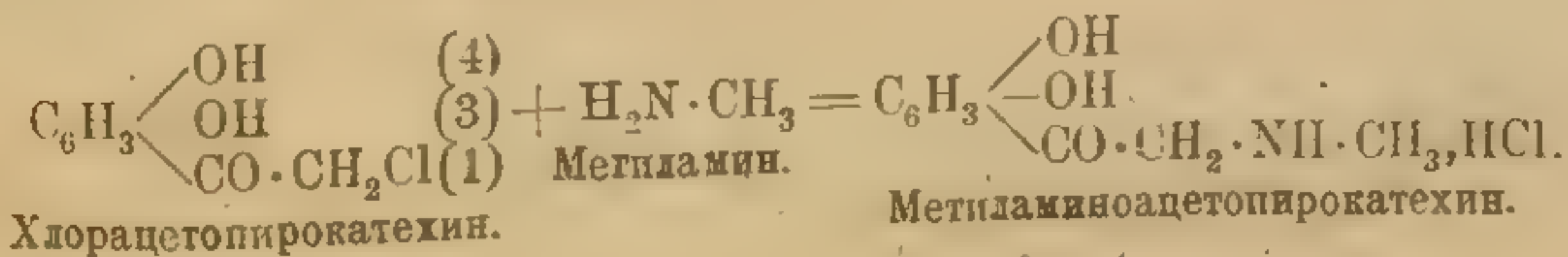
Литература: С. К. Держговский: Ж. Р. Х. О. 25, 154; DRP. 71312; Fgl. III 858.

б) Адреналон:



Метиламидометил-3,4-диоксифенилкетон, метиламидацетопирокатехин.

Химический процесс:



Получение:

100 гр. измельченного хлорацетопирокатехина,
50 куб. см. спирта,
200 куб. см. 40% водного раствора метиламина.

К смеси из 100 гр. хлорацетопирокатехина и 50 куб. см. спирта, хорошо охлаждаемой и перемешиваемой, приливают 200 куб. см. 40% водного раствора метиламина. Масса разогревается и при этом образуется нерастворяющаяся метиламиновая соль хлорированного диоксикетона. Когда саморазогревание прекратится, смесь встряхивают в течение нескольких часов и затем оставляют стоять на ночь; при этом соль переходит в метиламинопирокатехин, выделяющийся в виде кристаллического осадка. Осадок отфильтровывают и промывают холодным алкоголем. Полученное соединение очищают следующим образом: его растворяют в разбавленной соляной кислоте и к профильтрованному раствору прибавляют аммиак; при этом выпадает метиламинкетон в виде светло-желтого кристаллического мелкого порошка. После некоторого стояния выделившееся основание отфильтровывают и промывают водой, спиртом и эфиром.

Выход около 60 гр.

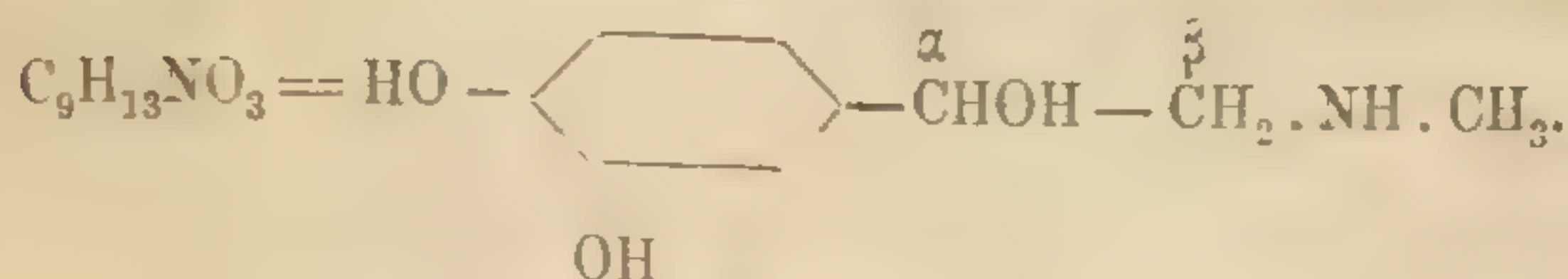
Для получения хорошего выхода необходимо употреблять чистый хлорацетопирокатехин и не очень слабые растворы метиламина.

Метиламиноацетопирокатехин получается в совершенно чистом виде превращением его в хлористоводородную соль, которую перекристаллизовывают из разбавленного спирта. Хлористоводородная соль кристаллизуется в виде бесцветных призм или листочков, разлагающихся при 240°. В воде она легко растворима, давая очень слабую [кислую реакцию; более трудно она растворима в холодном спирту. Водный раствор этой соли дает с хлорным железом изумрудно-зеленое окрашивание; это также характерно для пирокатехина. Свободное основание выпадает в виде желтовато-белого кристаллического мелкого порошка при прибавлении аммиака или другой щелочи к водному раствору солянокислого метиламиноацетопирокатехина.

Свойства: Метиламиноацетопирокатехин представляет микроскопические кристаллы; при нагревании он начинает темнеть при 200° и разлагаться около 230°. По внешнему виду он очень напоминает адреналин и отличается от последнего, кроме точки плавления, главным образом тем, что дает легко кристаллизующиеся соли, из которых сернокислая соль труднее всего растворима. В отличие от солей адреналина, соли метиламиноацетопирокатехина осаждаются уксуснокислым натрием. Метиламинкетон легко растворим в едких щелочах.

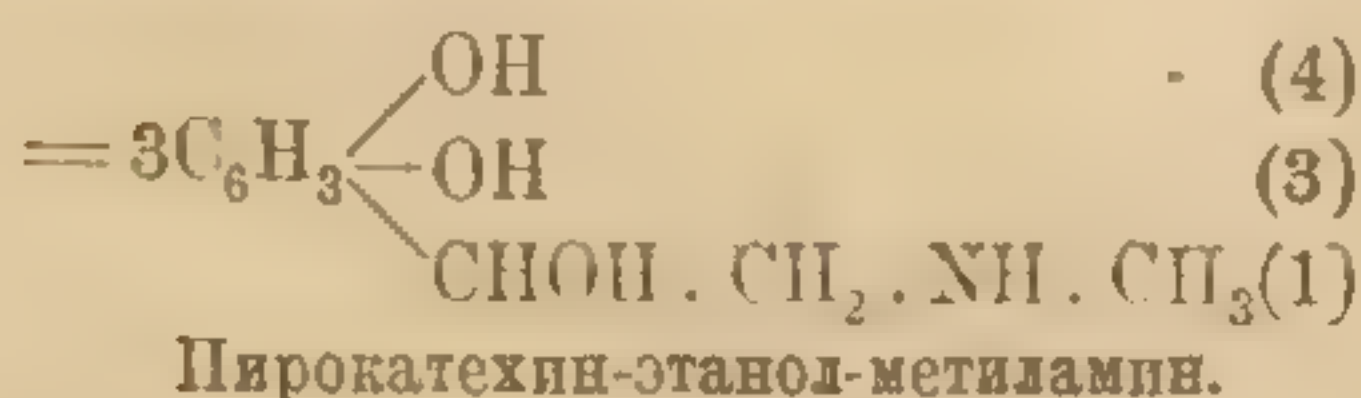
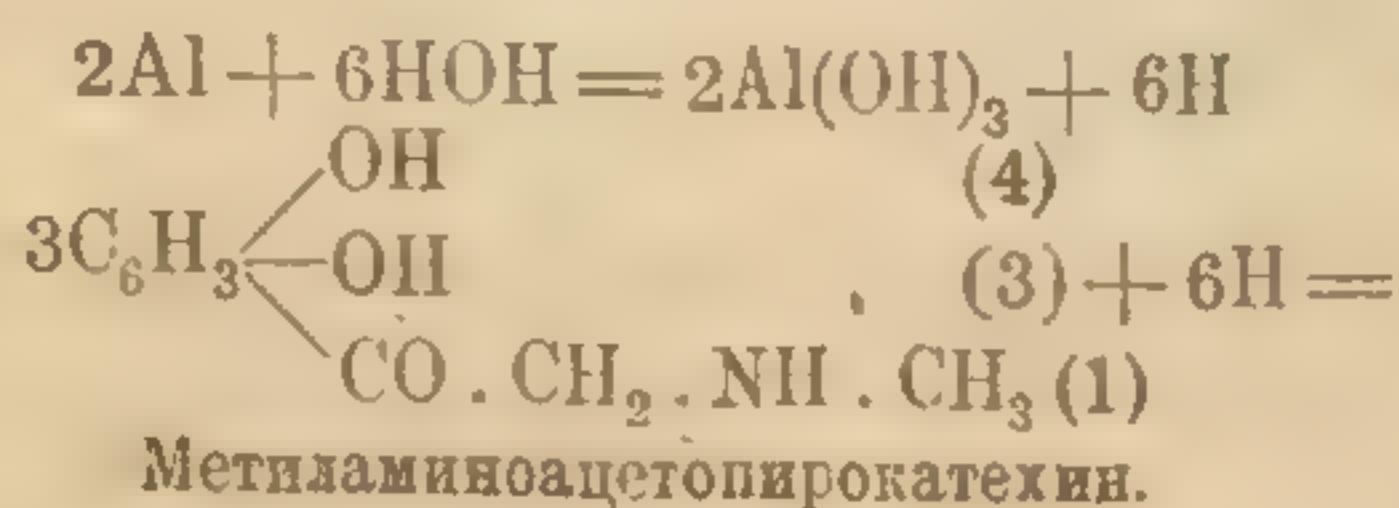
Литература: Friedrich Stolz: Ber. 37, 4152; DRP. 152814; Cbl. 1904, (2) 270 Winther, стр. 594; Frl. т. VII, стр. 688.

с) Адреналин, супраренин, эпинефрин, сфигмогенин:



Пирокатехин-этанолметиламин, β-метиламидо-α-окси-α-[3,4-диоксифенил]этан.

Химический процесс:



Получение:

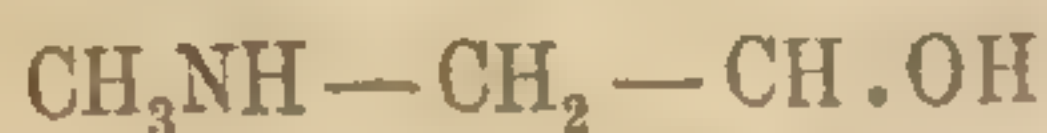
- 1 ч. метиламиноацетопирокатехина,
- 30 ч. горячей воды,
- 1 ч. алюминия (в виде стружек),
- 1 ч. 1% сернокислой ртути,
- серная кислота.

К раствору 1 части метиламиноацетопирокатехина в 30 частях горячей воды приливают вычисленное по уравнению количество серной кислоты. При охлаждении раствора выпадает трудно растворимая соль основания. Смесь нагревают на водяной бане и вносят в нее 1 часть алюминия (в виде стружек) и 1 часть однопроцентного раствора сернокислой ртути; всю массу размешивают от 3 до 4 часов. В случае выделения основания его растворяют осторожным прибавлением разбавленной серной кислоты.

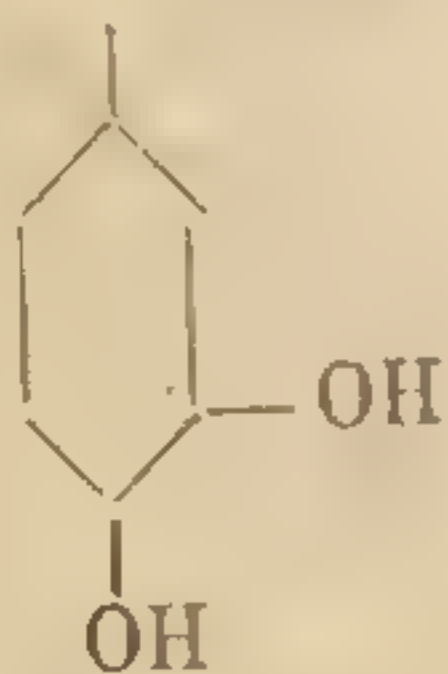
Для получения продукта восстановления в твердом виде смесь точно нейтрализуют баритовой водой (для осаждения избытка серной кислоты и растворившегося алюминия), фильтруют и полученный фильтрат выпаривают в вакууме. При этом выделяется в виде аморфной массы сернокислая соль пирокатехинэтанолметиламина; она легко растворима в воде, трудно в спирте. При прибавлении щелочи к полученной сернокислой соли выпадает основание в виде аморфного осадка.

Свойства: Оптически недеятельный адреналин образует белый кристаллический порошок, разлагающийся около 230°. Химические и

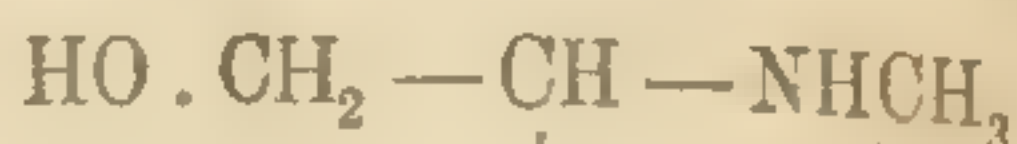
физиологические свойства его почти совпадают со свойствами естественного адреналина, представляющего левовращающую форму, из



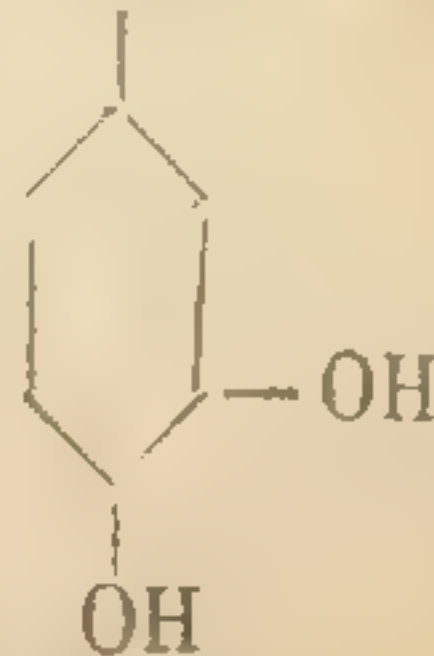
I.



По Jowett'y ¹⁾



II.



По Pauly ²⁾

которых структура I более вероятна ³⁾. Оптиически недеятельное основание можно переводением в кислую виннокислую соль разложить на оптиически деятельные составные части ⁴⁾: виннокислые соли l-и d-адреналина отличаются своей растворимостью, почему и могут быть разделены; из них свободный l-и d-адреналин выделяются при прибавлении аммиака. Полученный таким образом l-адреналин тождествен с естественным адреналином. l-адреналин образует маленькие, белые иглы, разлагающиеся при 212°. Он трудно растворим в холодной, легче в горячей воде. Растворы его имеют щелочную реакцию; на воздухе они слегка окрашиваются в красный цвет. В спирте и эфире l-адреналин нерастворим. Растворы его вращают влево плоскость поляризации: в слабом солянокислом растворе $[\alpha]_D = -51,4^\circ$. Он легко растворим в разбавленных кислотах и разбавленных растворах едкого кали и едкого натра, но не в растворах аммиака. Разбавленный слабокислый водный раствор адреналина дает с небольшим количеством раствора хлорного железа изумрудно-зеленое окрашивание, переходящее в кармино-красное при прибавлении аммиака. Адреналин восстанавливает аммиачные растворы азотнокислого серебра. При нагревании сильно разбавленного раствора адреналина с равным объемом $1/1000$ нормального раствора кислого иодноватокислого калия и с несколькими каплями разбавленной фосфорной кислоты до начала кипения получается красивое розовато-красное окрашивание. По С. Френкелю и Р. Аллерсу окрашивание это получается уже при разбавлении 1 : 300000.

Правовращающая форма адреналина действует физиологически в пятнадцать раз слабее левовращающей; таким образом, недеятель-

¹⁾ Jowett, Proc. Chem. Soc. 85, 197 (1904 г.).

²⁾ Pauly: Ber. 37, 1388 (1904).

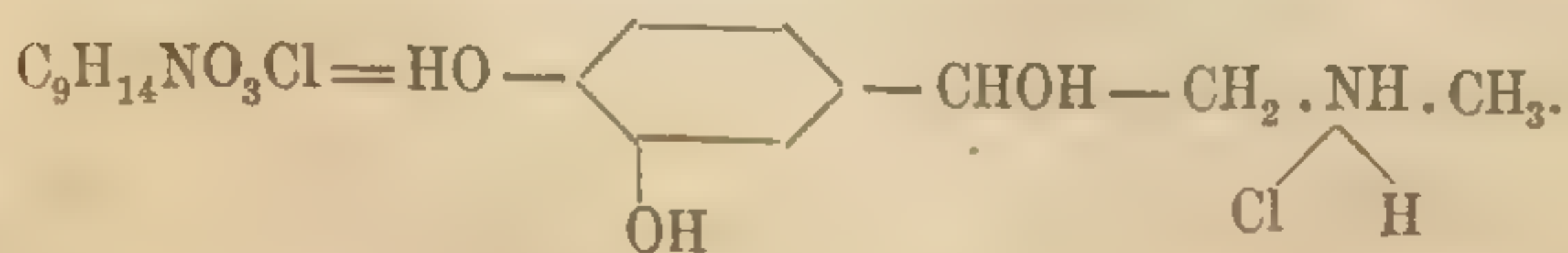
³⁾ E. Friedmann: Beitr. z. Chem. Physiol. u. Pathol, 8, 95 (1906). Friedmann: Cbl. 1904, II, 1512.

⁴⁾ См. Zeit. physiol. 1908, 58, 189.

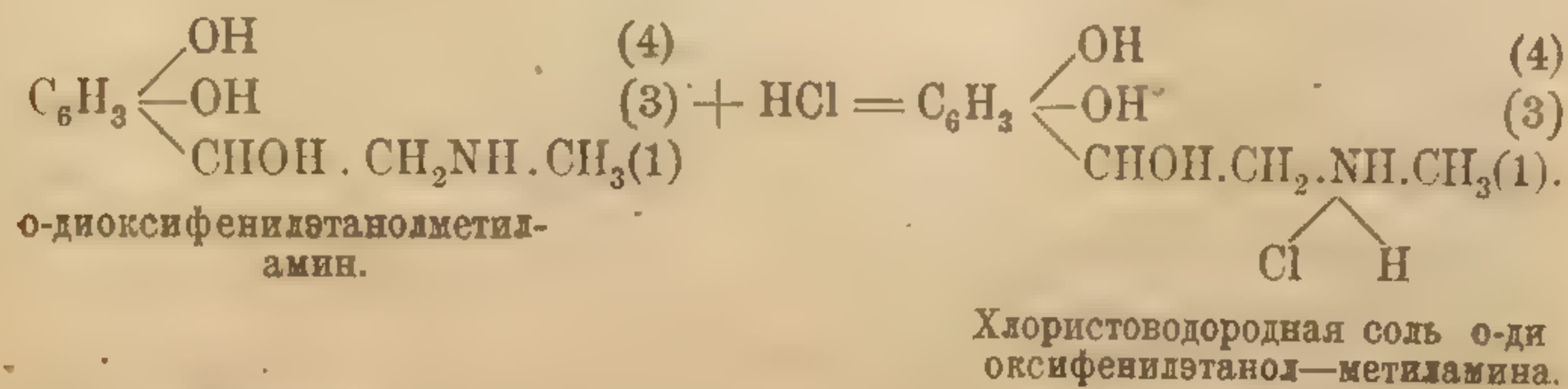
ный синтетический супраренин действует, приблизительно, в восемь раз слабее левовращающего природного адреналина.

Литература: DRP. 157360: Frl., т. VII, стр. 689; Winther, стр. 181; Cbl 1905 (1) 315. Lehrbuch d. pharm. Chemie von Ernst Schmidt, стр. 1107. Die Methoden der organischen Chemie, Weyl, стр. 151.

d) Хлористоводородная соль супраренина:



Химический процесс:



Получение:

183 гр. синтетического о-диоксифенилэтанолметиламина, абсолютный алкоголь, спиртовая соляная кислота.

183 гр. синтетического о-диоксифенилэтанолметиламина смачивают небольшим количеством абсолютного алкоголя и растворяют в теоретическом количестве спиртовой соляной кислоты. Спустя некоторое время, особенно после многократного перемешивания стеклянной палочкой, жидкость закристалливывается. Выделившиеся кристаллы отсасывают, промывают спиртом и эфиром и перекристаллизовывают из спирта.

Свойства: Полученная таким образом хлористоводородная соль о-диоксифенилэтанолметиламина бесцветна, легко растворима в воде, давая нейтральные растворы, трудно растворимые в алкоголе. Она плавится при 157°.

Литература: DRP. 202169; Frl., т. 9, стр. 1028.

Дополнение:

I. Разложение синтетического рацемического о-диоксифенил-этанол-метиламина (супраренина) на оптически деятельные составные части помощью d-и l-виннокислых солей.

Получение:

50 гр. рацемического диоксифенилэтанолметиламина,
43 гр. d-или l-винной кислоты,
90% этиловый алкоголь и 95% метиловый алкоголь.

К 50 гр. рацемического диоксифенилэтанолметиламина прибавляют небольшое количество этилового или метилового алкоголя и раствор 43 гр. d-винной кислоты в воде или в алкоголе. Из полученного раствора отгоняют алкоголь в вакууме при 35—40°, а оставшуюся виннокислую соль хорошо высушивают. К совершенно сухой соли прибавляют метиловый спирт: тогда d-виннокислая соль d-диоксифенилэтанолметиламина переходит в раствор, а соль l-диоксифенилэтанолметиламина остается нерастворимой, ее отфильтровывают и после многократного перекристаллизовывания из 90% этилового и 95% метилового спирта ее получают в чистом виде. Плавится она при 149°. Эта соль тождественна с d-виннокислой солью природного левовращающего адреналина. Выделенное из этой соли (едкой щелочью) основание имеет точку плавления 211°—212°. В маточном растворе от выделения d-виннокислой соли l-диоксифенилэтанолметиламина находится легко растворимая соль d-диоксифенилэтанолметиламина; выделенное из нее основание тоже плавится при 211°—212°.

Если вместо d-винной кислоты взять l-винную кислоту, то можно d-основание выделить в форме трудно растворимой l-виннокислой соли, а соль l-основания переходит в раствор.

Литература: DRP. 222451; Frl., т. 9, стр. 1030.

II. Получение оптически недеятельного о-диоксифенил-этанолметиламина из оптически деятельных составных частей.

Синтетически полученный о-диоксифенилэтанолметиламин оптически недеятелен. Вышеописанным способом его можно разложить на правовращающий и левовращающий изомеры. По своему физиологическому действию правовращающая составная часть сильно отличается от левовращающей составной части. Если хотят получить только правовращающую составную часть о-диоксифенилэтанолметиламина или только левовращающую, то в таком случае левовращающая составная часть (в первом случае) или правовращающая (во втором случае) явятся ненужными отбросами.

С этой точки зрения важен способ, по которому оптически деятельные составные части о-диоксифенилэтанолметиламина можно рацемизировать. Полученный оптически недеятельный продукт можно затем опять разложить на оптически деятельные составные части, а ненужный оптически деятельный компонент опять рацемизировать и опять разложить, продолжая операции до тех пор, пока синтети-

чески
в одн

1,
= — 50
и 15 к
После
ным. В
основа
хлорист
синтети

Л и
стр. 1227

$C_{12}H_5Br_6$

X и

чески полученный недеятельный супраренин целиком не превратится в одну из требуемых оптически деятельных форм.

Получение:

1,5 гр. 1-о-диоксифенилэтанолметиламина (1-супраренин $[\alpha]_D = -50^\circ$),

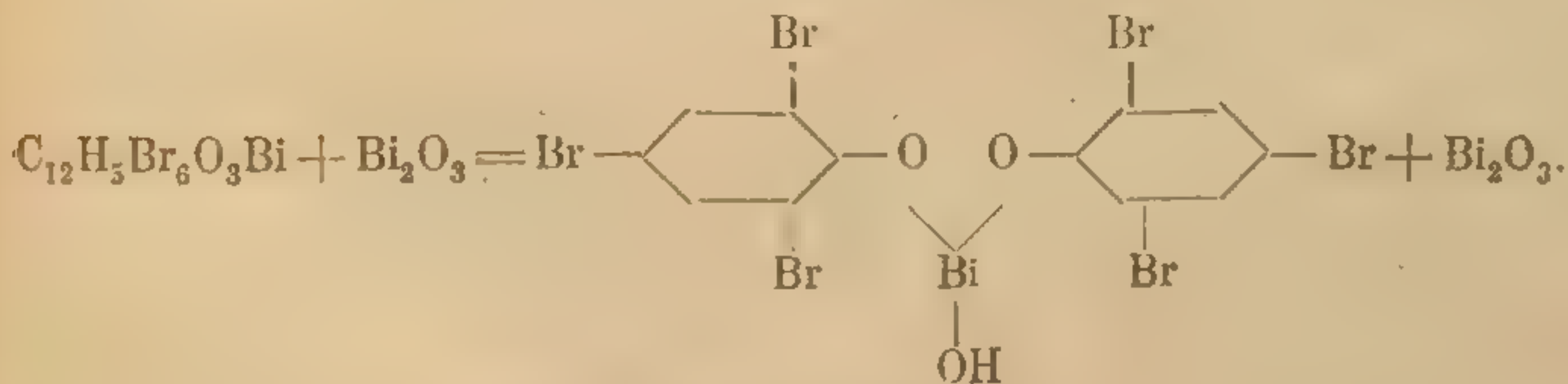
13,5 куб. см. нормальной соляной кислоты (=1,65 мол.),

15 куб. см. воды.

1,5 гр. 1-о-диоксифенилэтанолметиламина (1-супраренин $[\alpha]_D = -50^\circ$) растворяют в 13,5 куб. см. норм. соляной кисл. (=1,65 мол.) и 15 куб. см. воды и смесь нагревают в течение 2—3 часов до 80—90°. После такого нагревания раствор становится оптически недеятельным. Выделенное, с помощью едкой щелочи или аммиачного раствора, основание дает с алкогольной соляной кислотой кристаллическую хлористоводородную соль, тождественную с хлористоводородною солью синтетического, оптически недеятельного супраренина,

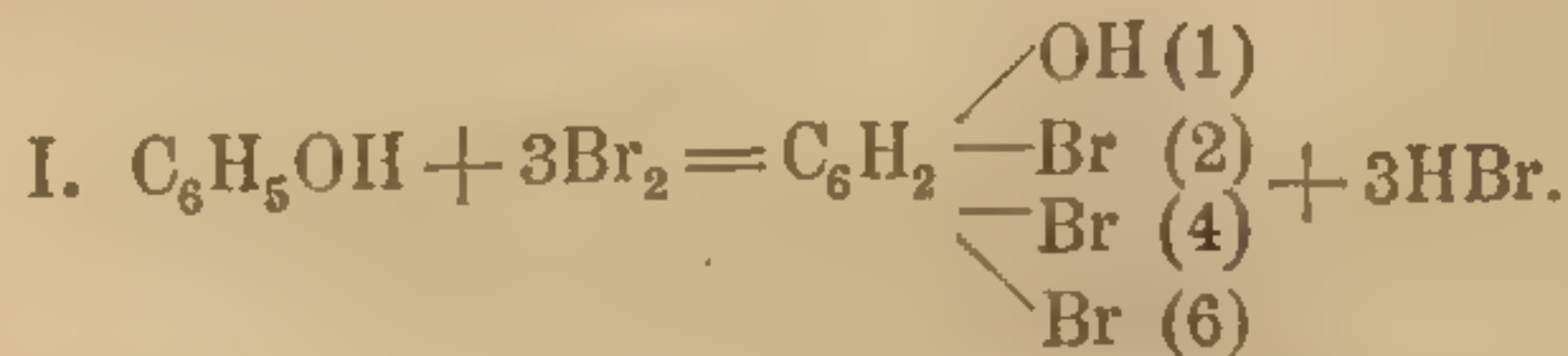
Литература: D. R. P. 220355; Fgl., т. IX, стр. 1029; D. R. P. 223839; Fgl., т. X, стр. 1227.

19. Ксероформ:

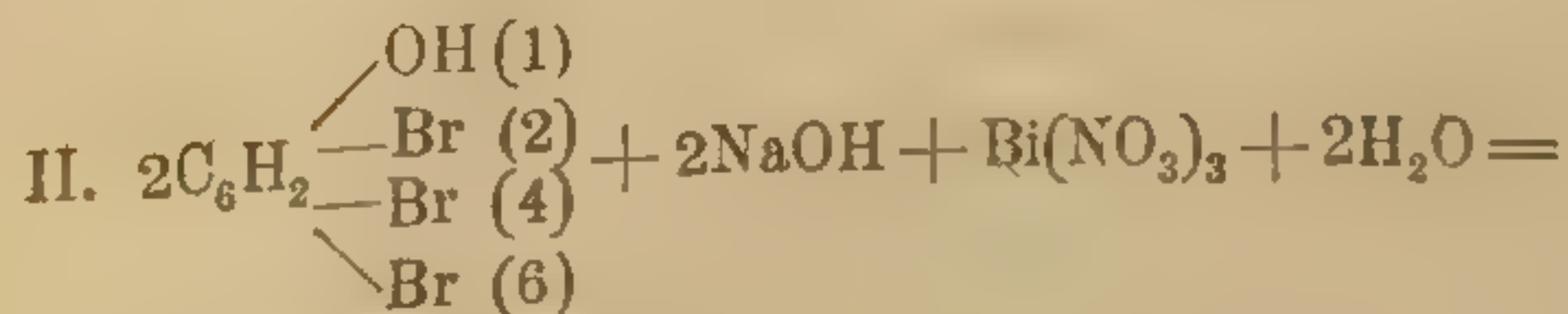


Bismuthum tribromphenylicum.

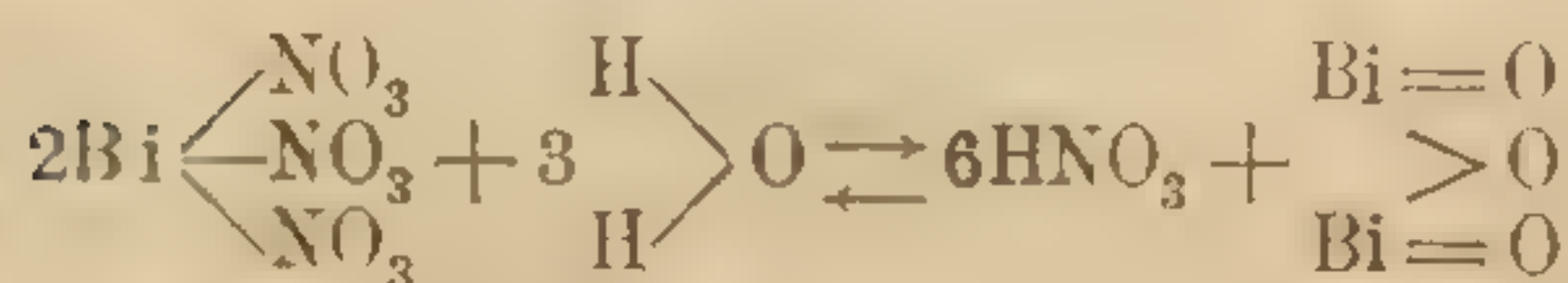
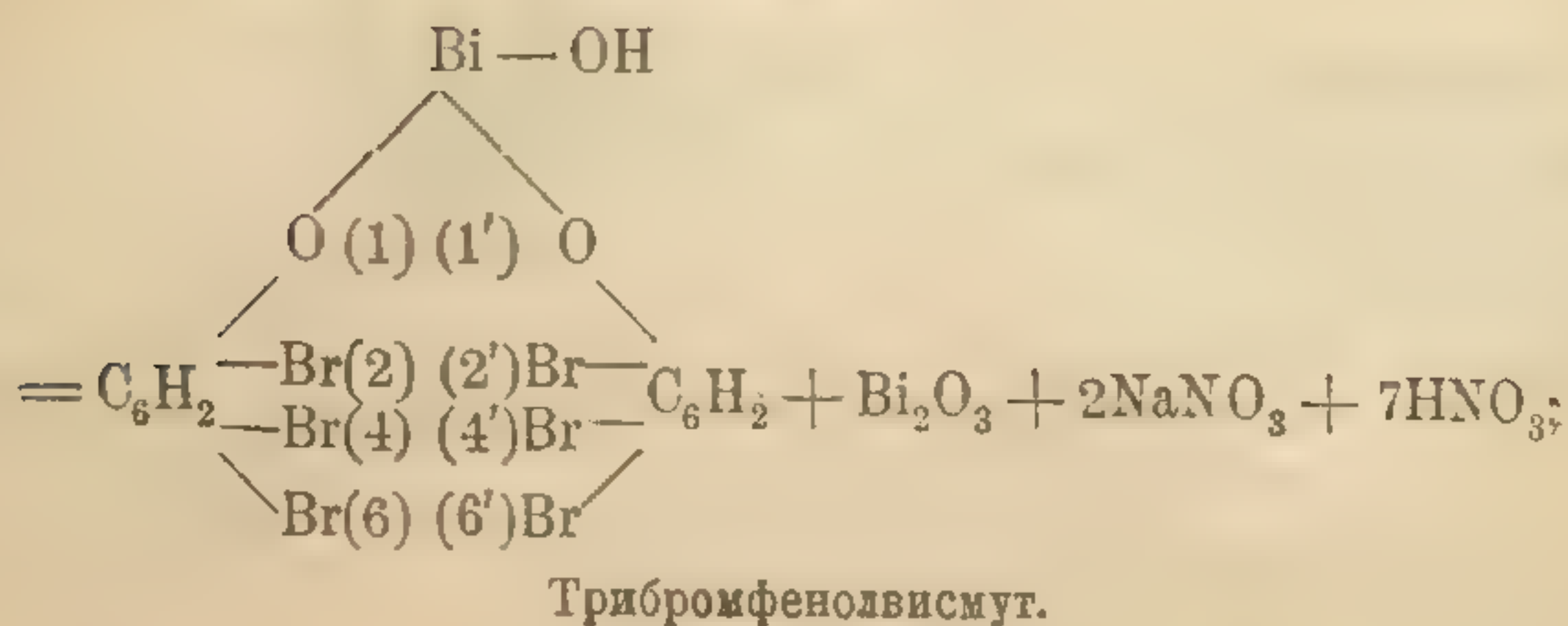
Химический процесс:



2, 4, 6-трибромфенол.



2, 4, 6-трибромфенол.



1. Получение 2, 4, 6-трибромфенола:

47 гр. фенола,
240 гр. брома.

К 47 гр. фенола прибавляют небольшое количество воды и в раствор приливают по каплям 240 гр. брома. Вначале реакция ведется на холоду, в конце смесь слегка подогревают. При охлаждении выделяется кристаллическая масса желтоватого цвета. Ее растворяют в кипящем спирте, раствор отфильтровывают и охлаждают. Выделившийся продукт отсасывают, отжимают, растворяют в довольно большом количестве горячего алкоголя и к раствору прибавляют воды до тех пор, пока появившаяся муть не исчезнет.

При охлаждении выделяется трибромфенол в виде белых, очень длинных игл.

2, 4, 6-трибромфенол можно также получить по следующему способу: раствор 5 ч. брома в 150 ч. воды вливают в раствор 1 ч. фенола в 50—60 ч. воды; полученный белый осадок перекристаллизовывают из спирта.

Если бром взять в избытке, то получается, кроме трибромфенола, также трибромфенолбромид $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OBr}$, кристаллизующийся из хлороформа в виде желтых игл, плавящихся при 118° .

Свойства: Трибромфенол представляет длинные иглы, плавящиеся при 95° . В воде он мало растворим, легко—в спирте.

Испытание: Чистота трибромфенола определяется по отсутствию окраски, по точке плавления и по количественному содержанию брома.

Количественное определение брома: Взвешенное количество трибромфенола вносят в серебряную чашку, туда прибавляют едкого натра, смесь слабо прокалывают; полученный сплав раство-

ряют в воде, раствор подкисляют азотной кислотой и осаждают азотно-кислым серебром.

Литература: Körner: Lieb. Ann. 137, (1866) 209; B. Fischer: Die Neuere Arzneimittel, стр. 122; Pharm. Post, № 25, 1910 г., стр. 245.

II. Получение ксероформа:

66,6 гр. трибромфенола,
8,0 гр. едкого натра,
80 гр. воды,
129,3 гр. азотнокислого висмута $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O}]$
324 гр. воды,
324 гр. глицерина.

К раствору 66,6 гр. трибромфенола в едком натре (8 гр. NaOH в 80 гр. воды) прибавляют раствор 129,3 гр. азотнокислого висмута $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O}]$ в 50%-ном водном глицерине (324 гр. воды + 324 гр. глицерина). Раствор азотнокислого висмута прибавляют при обыкновенной температуре: смесь все время надо сильно перемешивать и следить, чтобы реакция оставалась нейтральной, прибавляя время от времени раствор едкого натра. Выделившийся ксероформ промывают при помощи декантации дистиллированной водой до тех пор, пока промывные воды не перестанут давать реакцию с дифениламином на азотную кислоту. Тогда осадок отсасывают, промывают водой, спиртом и эфиром и сушат при 80—90°.

Прибавление глицерина к водному раствору азотнокислого висмута мешает выделению окислов при разбавлении с водой.

Свойства: Ксероформ представляет тяжелый порошок лимонно-желтого цвета, почти без запаха и вкуса, нерастворимый в воде, спирте, эфире и хлороформе. Он отчасти растворим в кислотах и щелочах, но при этом он разлагается.

Реакции на ксероформ: 1) Хлористоводородный раствор дает с сероводородом осадок коричнево-черного цвета (Bi_2S_3); 2) растворяют небольшое количество ксероформа в растворе едкого натра, фильтруют, и к фильтрату прибавляют соляной кислоты до кислой реакции, при этом выделяется белый осадок, представляющий трибромфенол; после перекристаллизации из разбавленного спирта он должен плавиться при 95°.

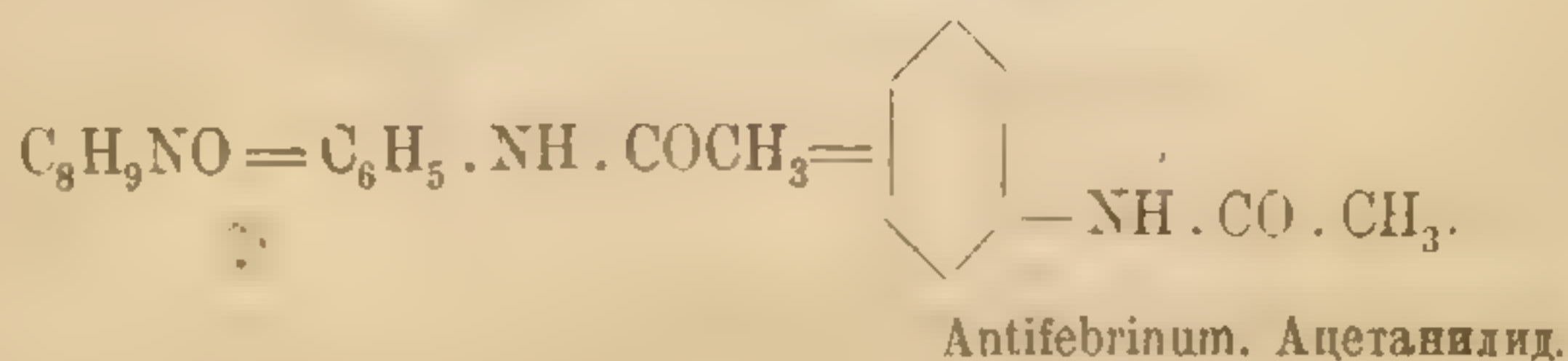
Испытание: 1) На примесь трибромфенола: 0,5 гр. ксероформа встряхивают с 5 куб. см. спирта и фильтруют; к 1 куб. см. фильтрата прибавляют 15 куб. см. воды; при этом не должен выделяться осадок и не должна появляться муть.

2) На присутствие основной висмутовой соли галловой кислоты: встряхивают 1 гр. трибромфенолвисмута с 10

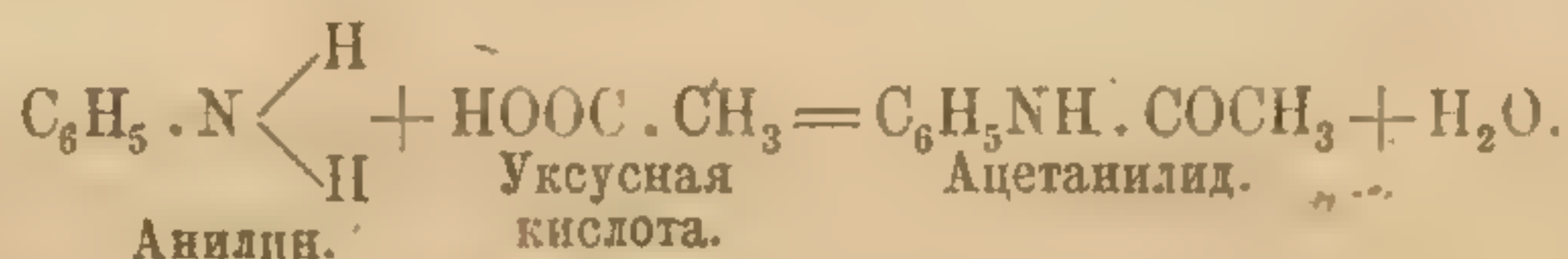
куб. см. раствора едкого натра, фильтрует: раствор едкого натра не должен окрашиваться в желтый цвет.

Литература: Constantin Kollo, Pharm. Post., № 25, 1910 г., стр. 245; DRP, 78889; Pharmasopoea Helvetica, 1907 г., стр. 70. Schmidt, Lehrb. d. Pharm. Chemie, стр. 1076.

20. Антифебрин:



Химический процесс:



Получение:

20 гр. анилина,
30 гр. ледяной уксусной кислоты.

В колбу, емкостью в 150 куб. см., снабженную обратным холодильником, вливают 20 гр. анилина и 30 гр. ледяной уксусной кислоты. Смесь нагревают около 8 часов на металлической бане или на медной сетке. Нагревание продолжают до тех пор, пока проба при охлаждении не будет закристаллизовываться в кристаллы. Тогда еще горячую смесь выливают в 500 куб. см. горячей воды; к полученному раствору прибавляют немного животного угля, кипятят несколько минут и фильтруют горячую жидкость через складчатый фильтр. При охлаждении кристаллизуется ацетанилид. Кристаллы отсасывают, промывают холодной водой и высушивают в эксикаторе. Если продукт недостаточно бел, его растворяют в горячей воде и еще раз кипятят с животным углем.

Свойства: Ацетанилид представляет блестящие, белые пластинки без запаха. Точка плавления 114°; под водой он плавится около 90°. Ацетанилид трудно растворим в холодной воде, хорошо в горячей воде, в спирте и эфире. Точка кипения 303,5° при 760 мм. давления.

Реакции на ацетанилид:

а) При нагревании 0,1 гр. ацетанилида с 5 куб. см. едкого кали происходит расщепление на составные части и появляется запах анилина. Если к смеси прибавить несколько капель хлороформа и кипятить при этом, появляется запах изонитрила.

б) Нагревают 0,2 гр. ацетанилида с 2 куб. см. соляной кислоты; получается прозрачный раствор хлористоводородного анилина. При

прибавлении к этому раствору 4 куб. см. раствора фенола и небольшого количества хлорной извести получается грязно-фиолетово-синее окрашивание, переходящее от прибавления аммиака в индигово-синее.

Испытание:

1) На примесь уксусной кислоты: насыщенный водный раствор ацетанилида не должен реагировать кисло.

2) На содержание анилиновых солей, фенола и фенилдиметилпиразола: от прибавления к насыщенному водному раствору ацетанилида разбавленного раствора хлорного железа (1 : 9) окраска последнего не должна изменяться. Вышеуказанные примеси вызывают окрашивание (темнокрасно-фиолетовое) раствора.

3) На присутствие органических примесей: 0,1 гр. ацетанилида должны растворяться в 1 куб. см. концентрированной серной кислоты без заметной окраски.

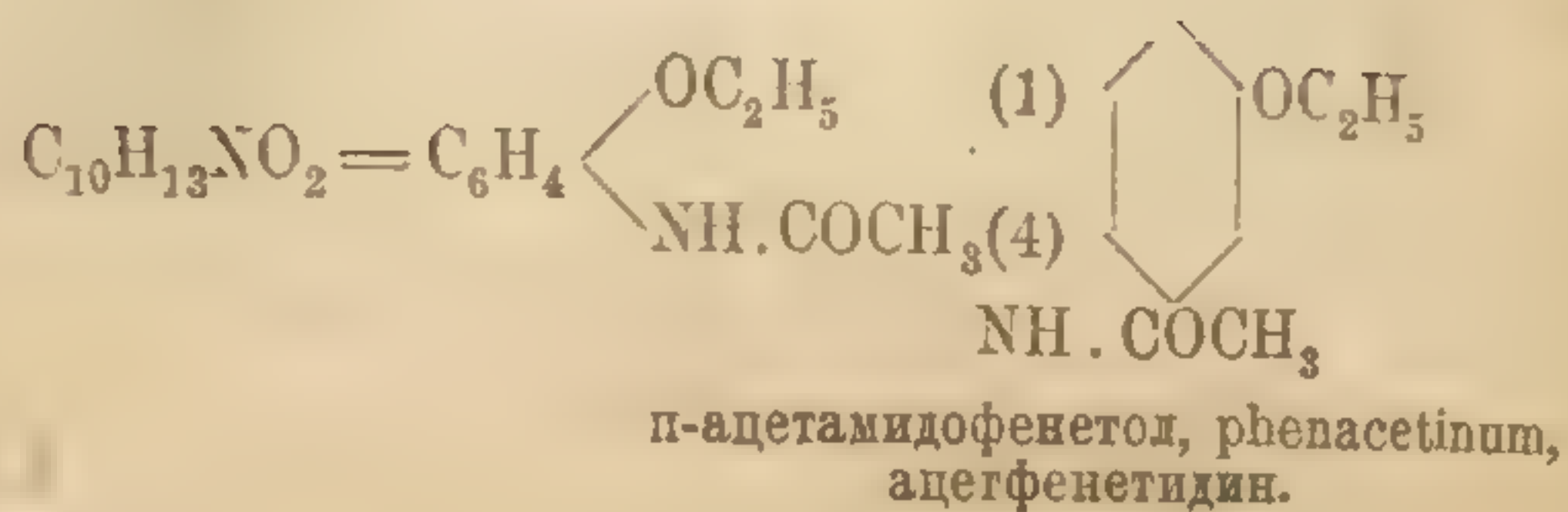
4) На примесь фенацетина и родственных ему веществ: при встряхивании 0,1 гр. ацетанилида с 1 куб. см. азотной кислоты раствор не должен окрашиваться. Фенацетин вызывает желтую окраску; то же происходит при присутствии лактофенина.

5) На примеси минеральных веществ: вес остатка от прокаливания не должен превосходить 0,1%.

Продажный ацетанилид часто бывает нечист и оттого показывает непостоянную точку плавления. Наиболее обыкновенная примесь, гомолог его, ацетотолунид. Ритсерт предлагает тогда очищать ацетанилид следующим образом: к насыщенному раствору в воде прибавляют по каплям минерального хамелеона, пока не прекратится, обесцвечивание последнего. Ацетотолунид при этом окисляется в ацетамидобензойную кислоту, а ацетанилид не изменяется. Горячую жидкость процеживают и выделившийся по охлаждении ацетанилид перекристаллизовывают из эфира. По Ваубелю примесь ацетотолуниды, вследствие ее вредного действия на организм, не должна быть допускаема в препаратах ацетанилида, предназначенных для медицинских целей.

Литература: Gerhardt: Lieb. Ann. 87, 164; Williams: Lieb. Ann. 136, 288; Pinnow: Ber. 33. 419.

21. Фенацетин:



I. Получение:

27,4 гр. п-фенетидина,
30,6 гр. уксусного ангидрида.

В делительную воронку вносят 27,4 гр. п-фенетидина, ледяную воду и 30,6 гр. уксусного ангидрида; смесь хорошо перемешивается. После того, как исчезнет уксусный ангидрид, отфильтровывают образовавшийся фенацетин и перекристаллизовывают его из спирта, обесцвечивая раствор кипячением с животным углем.

II. Получение¹⁾:

179 гр. ацетил п-аминофенола,
109 гр. бромистого этила,
40 гр. едкого натра,
500 гр. винного спирта.

Смесь из 179 гр. ацетиламинофенола, 40 гр. измельченного едкого натра, 109 гр. бромистого этила и 500 гр. винного спирта нагревают в литровой колбе (на водяной бане), соединенной с обратным холодильником. По окончании реакции, которая длится около часа отгоняют большую часть спирта; остаток охлаждают, отсасывают и перекристаллизовывают из воды. Выход 75%.

Свойства: Белые, блестящие листочки без запаха и вкуса. Плавится при 134°—135°. Трудно растворим в холодной воде (1:5000), лучше в теплой (1:70). Легко растворяется в спирте (1:16); спиртовой раствор имеет нейтральную реакцию. В крепкой серной кислоте фенацетин растворяется без окраски; при прибавлении нескольких капель азотной кислоты появляется оранжево-желтая окраска.

Реакции на фенацетин: а) После нагревания фенацетина до кипения с 10% раствором азотной кислоты, при охлаждении выпадает нитрофенацетин, плавящийся при 103°. б) В пробирке кипятят в течение 1 минуты 0,1 гр. фенацетина с 1 куб. см. 25% соляной кислоты, затем прибавляют 3 куб. см. воды, фильтруют: к фильтрату прибавляют несколько капель раствора хлорной извести, при этом он окрашивается в кармино-красный цвет.

¹⁾ Рецепт сообщен О. Ю. Магидсоном.

Испытание:

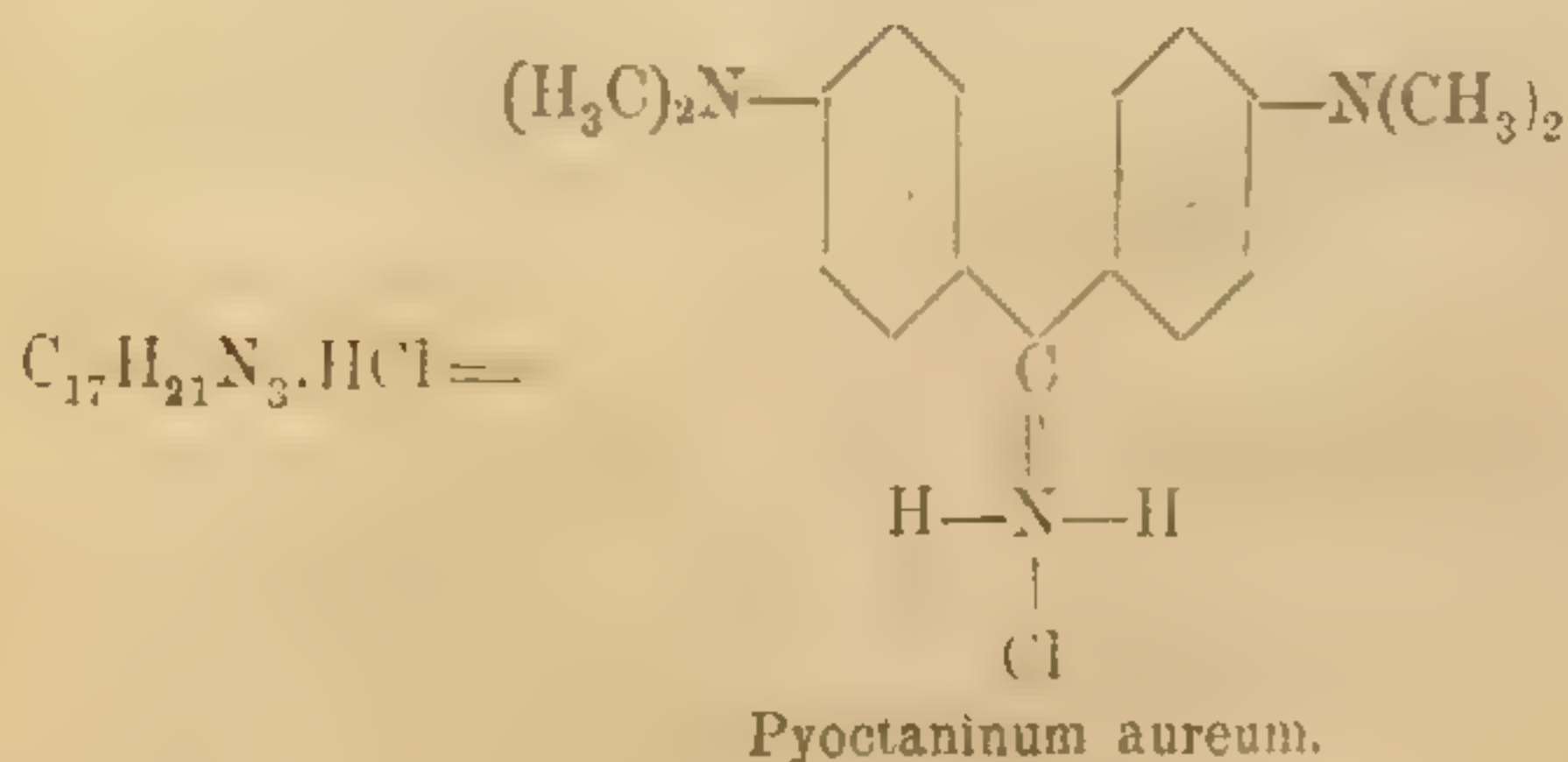
На примесь ацетанилида: нагревают 0,1 гр. фенацетина с 2 куб. см. едкого натра, прибавляют 4 капли хлороформа и смесь еще раз нагревают, при этом не должен появляться запах изонитрила.

Чистоту препарата узнают по отсутствию окраски, запаха и отсутствию остатка после нагревания, а также по его точке плавления. Его растворы должны иметь нейтральную реакцию. 0,1 гр. фенацетина должна растворяться в 1 куб. см. концентрированной серной кислоты без заметной окраски.

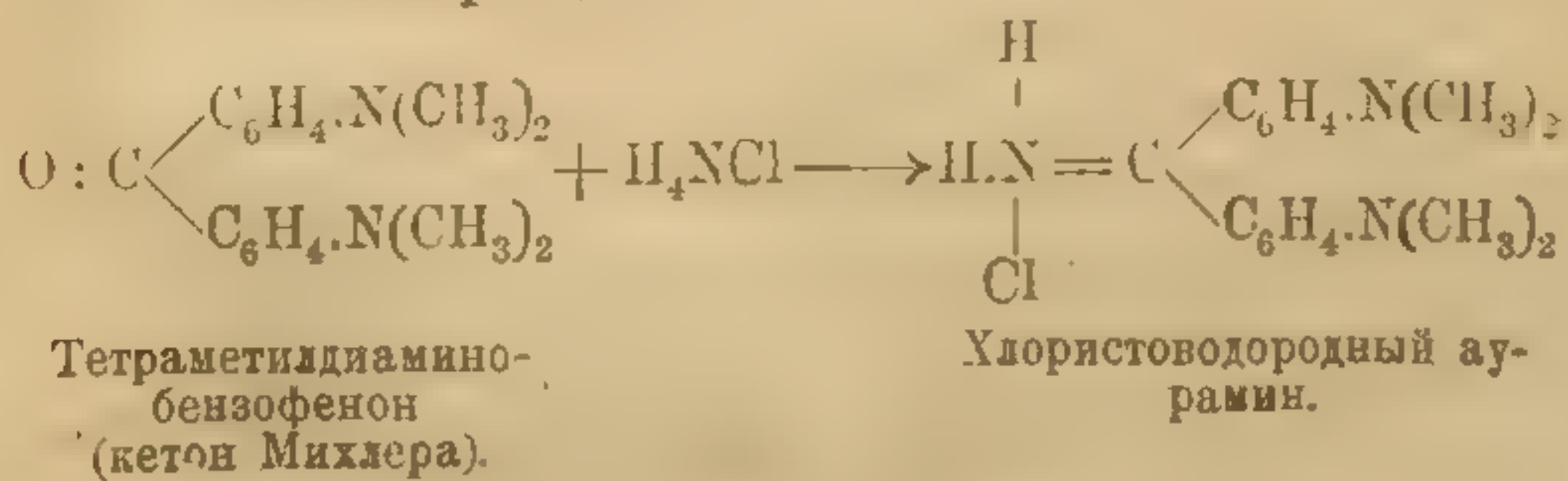
Литература: Hinsberg: Lieb. Ann. 305, 278; Hinsberg: Ber. 23, 2962; D. R. P. 58409; 85988; Cbl. 1, 1902, 1, 414; Cbl. 1905, 1595.

О получении фенацетина из п-ацетиламинофенола см. немецкий патент 85988 (E. Täuber). — О получении п-ацетиламинофенола см. ст. Morse, Ber. 11, 232; также Die Künstlichen Fiebermittel Dr. Hugo Bunzel 1898 г., стр. 43.

22. Аурамин:



Химический процесс:



Получение:

- 10 гр. тетраметилдиаминобензофенона,
- 10 гр. хлористого аммония,
- 10 гр. безводного хлористого цинка.

10 гр. кетона Михлера, 10 гр. сухого хлористого аммония и 10 гр. безводного и измельченного хлористого цинка нагревают (при помешивании) на масляной бане при 200° до тех пор, пока проба смеси не растворится в теплой воде сплошь. Обыкновенно это дости-

гается 1¹/₂-часовым нагреванием. По охлаждении измельчают темно-желтый, твердый сплав и настаивают его короткое время (при обыкновенной температуре) со 100 куб. см. воды для удаления избытка неорганических солей. Затем жидкость отсасывают и остаток растворяют в 4 литрах воды на водяной бане (при 50°) и фильтруют. По прибавлении к желтому фильтрату измельченной поваренной соли выделяется аурамин в виде мелких желтых листочков. Их отсасывают, промывают раствором поваренной соли и высушивают на глиняной тарелке.

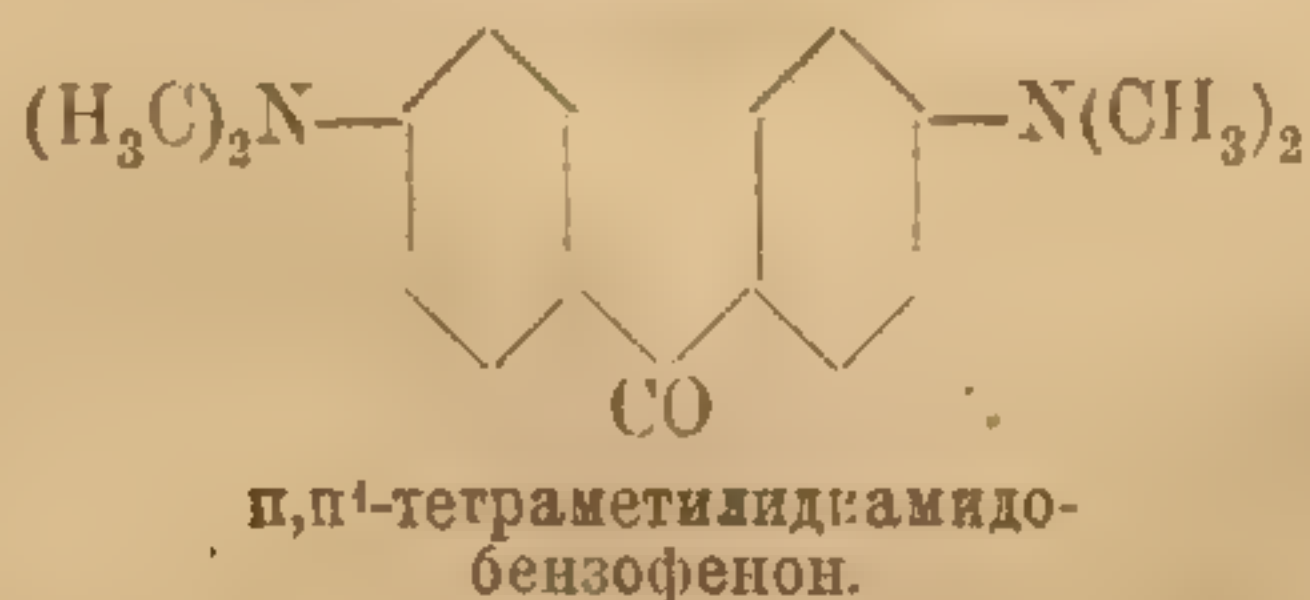
Если для растворения сплава берут небольшое количество воды, то получают двойную соль аурамина с хлористым цинком, кристаллизующуюся в виде желтых листочков.

Свойства: Желтый кристаллический порошок, трудно-растворимый в холодной, легко—в горячей воде и в спирте. Водный раствор аурамина, окрашенный в светло-желтый цвет, обесцвечивается при кипячении с соляной кислотой; при этом происходит расщепление на хлористый аммоний и тетраметилдiamiнобензофенон.

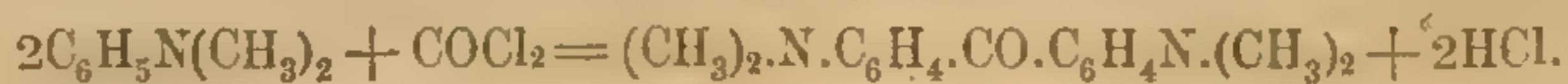
Испытание: Оно сводится главным образом к доказательству отсутствия мышьяка. Для этого сжигают около 2 гр. вещества с содой и селитрой и затем пробуют в аппарате Марша¹⁾.

Дополнение:

Получение кетона Михлера.



В диметиланилин пропускают (при частом помешивании) фосген при обыкновенной температуре до тех пор, пока вес продукта реакции не увеличится в количестве, требуемом уравнением:



Тогда полученную кристаллическую массу, состоящую главным образом из хлорангидрата диметиламидобензойной кислоты и диметиланилина, кипятят с водой; при этом выделяется кетон, загрязненный синей краской. Повторным растворением в соляной кислоте и осаждением раствором едкого натра получают основание в виде светлых хлопьев. Их перекристаллизовывают из горячего спирта; выделившиеся кристаллы отсасывают и промывают небольшим количе-

¹⁾ См. учебник аналитической химии.

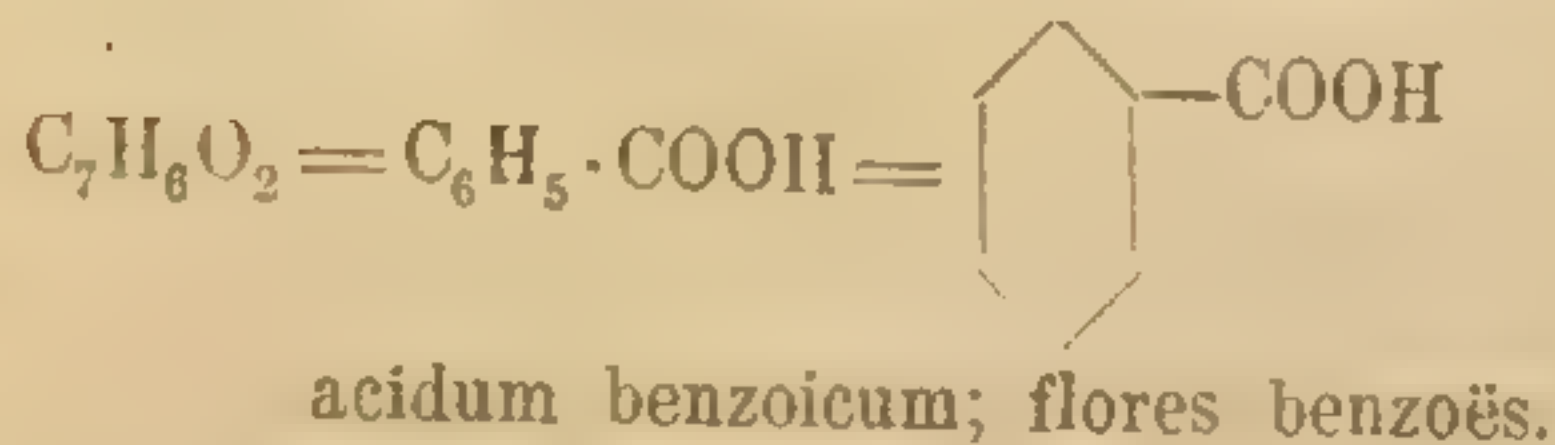
ством холодного спирта. Таким образом кетон получается в совершенно чистом виде.

Свойства: Кетон Михлера представляет серебристые блестящие листочки с т. пл. 172—172,5°. Он легко растворим в спирте, сравнительно трудно—в эфире.

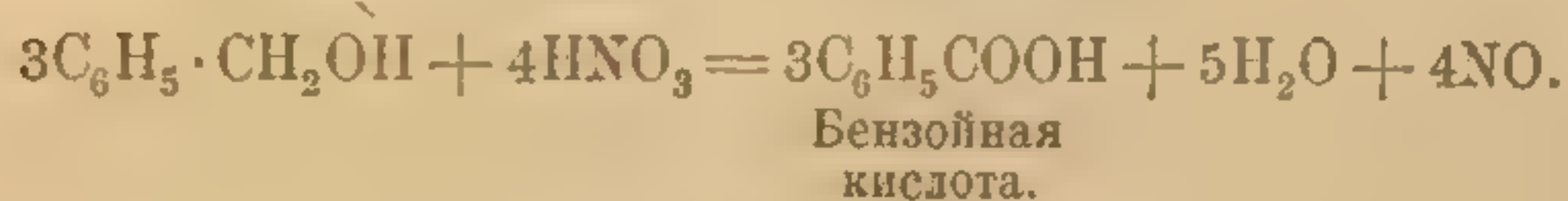
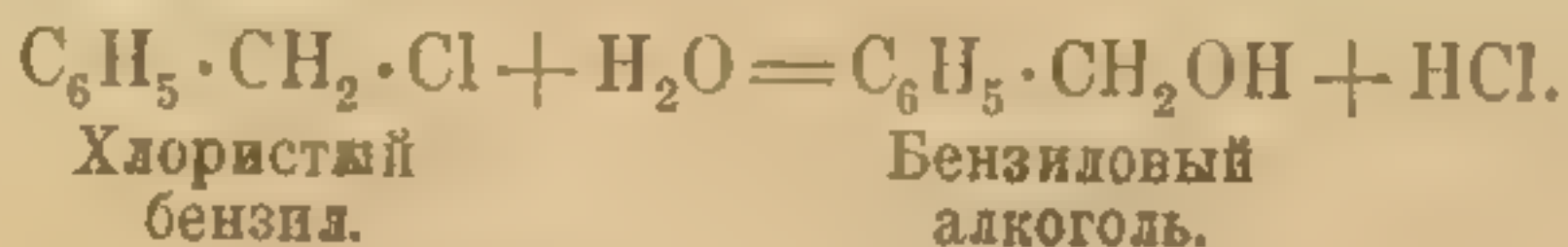
Литература: Caro и Kern, Friedländer. 1. 99; Fehrmann: Ber. 20. 2344; Graebe, Ber. 20. 3260; Feer, Friedländer 2. 60; Schultz Julius, Tabell. № 401; Möhlau и Buchenchemie, Leipzig, 1908 г., стр. 167; Bucherer: Lehrbuch der Far-
benchemie, Leipzig, 1914 г., стр. 295; B. Fischer. Die Neueren Arzneimittel, Berlin, 1893 г., стр. 187.—О тетраметилдиамидобензофеноне см. Michler: Ber. 9. (1876), 1900: Ber. 9. 715; C. Schultz: Die Chemie des Steinkohlentheers, Braunschweig, 1900 г., стр. 254.

Б. Ароматические кислоты и их производные.

23. Бензойная кислота:



Химический процесс:



Получение:

100 ч. хлористого бензила,
300 ч. азотной кислоты уд. веса 1,32,
200 ч. воды.

В колбе с обратным холодильником нагревают в течение 10 часов смесь из 100 частей хлористого бензила, 300 частей азотной кислоты уд. веса 1,32 и 200 частей воды. Нагревание ведут до исчезновения запаха горьких миндалей и хлористого бензила. После этого жидкость застывает в твердую массу, в которой не должно находиться капелек масла. Ее отфильтровывают и перегоняют с водяным паром. Перегонную кислоту отсасывают и кристаллизуют из разбавленного спирта.

Свойства: Бензойная кислота представляет длинные, бесцветные кристаллы с точкой плавления 120°; она кипит при 250°, но возгоняется уже значительно ниже. Чистая бензойная кислота не плавится в кипящей воде; незначительные примеси понижают ее точку

плавления и увеличивают ее растворимость в воде. Кислота, приготовленная из нечистого хлористого бензоила, содержит небольшие количества хлорбензойной кислоты. вследствие чего она кристаллизуется в виде листоватой массы, а не длинных игл, подобно кислоте, приготовленной из мочи.

Бензойная кислота растворяется сравнительно легко в кипящей воде (1:15), менее легко в холодной воде (при 15° 1:380).

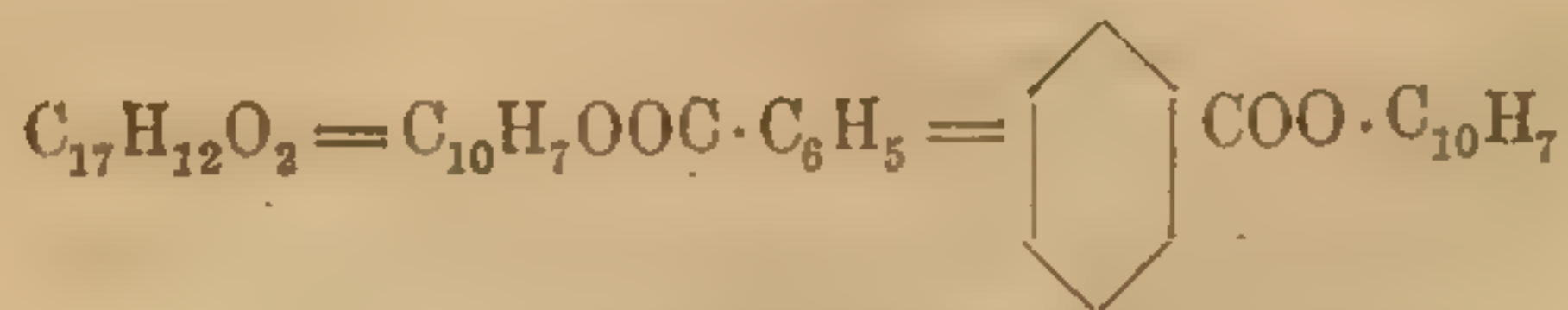
100 ч. 90—91% алкоголя растворяют при 15° 42 ч. кисл.; 100 ч. абсолютного алкоголя—47 ч.; 100 ч. эфира растворяют 32 ч. бензойной кислоты. Она растворима также в сероуглероде (1:15), хлороформе, бензоле и эфирных маслах.

Испытание: Чистоту препарата узнают по его свойствам. Кислота не должна содержать хлорбензойной кислоты, что узнают по следующей реакции: 0,2 гр. бензойной кислоты смешивают с 0,3 гр. углекальциевой соли, прибавляют небольшое количество воды, выпаривают досуха и прокалывают. Полученный остаток растворяют в азотной кислоте, фильтруют и разбавляют водою до 10 куб. см. по прибавлении к жидкости нескольких капель раствора азотносеребряной соли допускается появление лишь весьма слабой опалесценции.

Чистоту препарата контролируют титрованием нормальным раствором едкого натра: 1 гр. бензойной кислоты растворяют в 10 куб. см. нормального раствора едкого натра, разбавляют 40 куб. см. воды и титруют нормальной соляной кислотой, применяя фенолфталеин в качестве индикатора; 1 куб. см. нормального раствора едкого натра соответствует 0,12206 гр. бензойной кислоты.

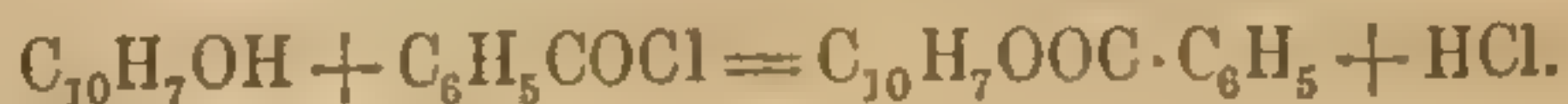
Литература: Lunge: Ber. 10. 1275. О получении бензойной кислоты непосредственно из толуола см. D. R. P. 216091 (H. Sachsse). Ст. П. И. Каминского: Журнал Научн. Химико-Фарм. Инст. В. С. Н. Х. 1921 г., декабрь.

24. Бензонафтол:



бензойнокислый эфир β-нафтола.

1. Химический процесс:

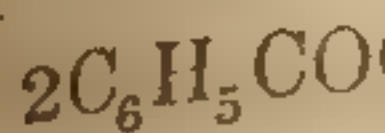


Получение:

14 гр. β-нафтола,
14 гр. хлористого бензоила,
250 куб. см. спирта (96°).

В круглодонную колбу, соединенную с обратным холодильником, вносят 14 гр. β-нафтола, туда же приливают частями 14 гр. хло-

ристого бен
125° до тех
газ. Тогда
часа. Еще
масса затве
едкого натр
нафтол выс
II. Х
собу М. У



Полу

12

14

7,

25

Кругло
отверстие фо
с капельной
14,4 гр. β-н
ристого фос
тура бани до
трихлорист
водородного
фосфора сме
деление хло
Тогда
и выделивш
выше.

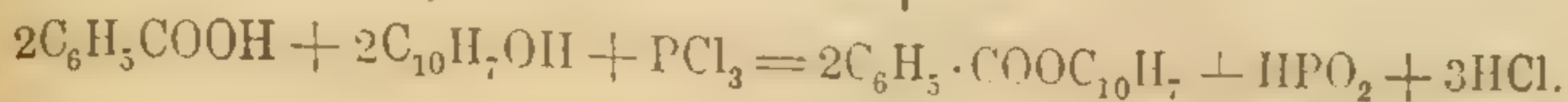
Свойс
порошек без
спирте и эф
Т. пл.—107°.

Литера
тсы. 1910, I, 10

1) См. охра
а Промышленнос

ристого бензоила. Полученную смесь нагревают на масляной бане при 125° до тех пор, пока не перестанет выделяться хлористоводородный газ. Тогда температуру поднимают и держат при 170° в течение полчаса. Еще горячую жидкость вливают в холодную воду; при этом вся масса затвердевает. Воду сливают, а остаток промывают 5% раствором едкого натра, а затем водой. Полученный таким образом сырой бензо-нафтол высушивают и перекристаллизовывают из 96% спирта.

II. Химический процесс при получении по способу М. М. Кацнельсона¹⁾:



Получение:

12,2 гр. бензойной кислоты,
14,4 гр. β-нафтола,
7,5 гр. треххлористого фосфора,
250 куб. см. спирта (96%).

Круглодонную колбу соединяют с рогатым форштоссом. Одно отверстие форштосса соединяют с обратным холодильником, другое — с капельной воронкой. В колбу вносят 14,2 гр. бензойной кислоты и 14,4 гр. β-нафтола; в капельную воронку вливают 7,5 гр. треххлористого фосфора. Колбу нагревают на масляной бане. Когда температура бани достигнет 130° начинают приливать небольшими количествами треххлористый фосфор. Реакция сопровождается выделением хлористоводородного газа. По прибавлении всего количества треххлористого фосфора смесь еще нагревают до тех пор, пока не прекратится выделение хлористого водорода.

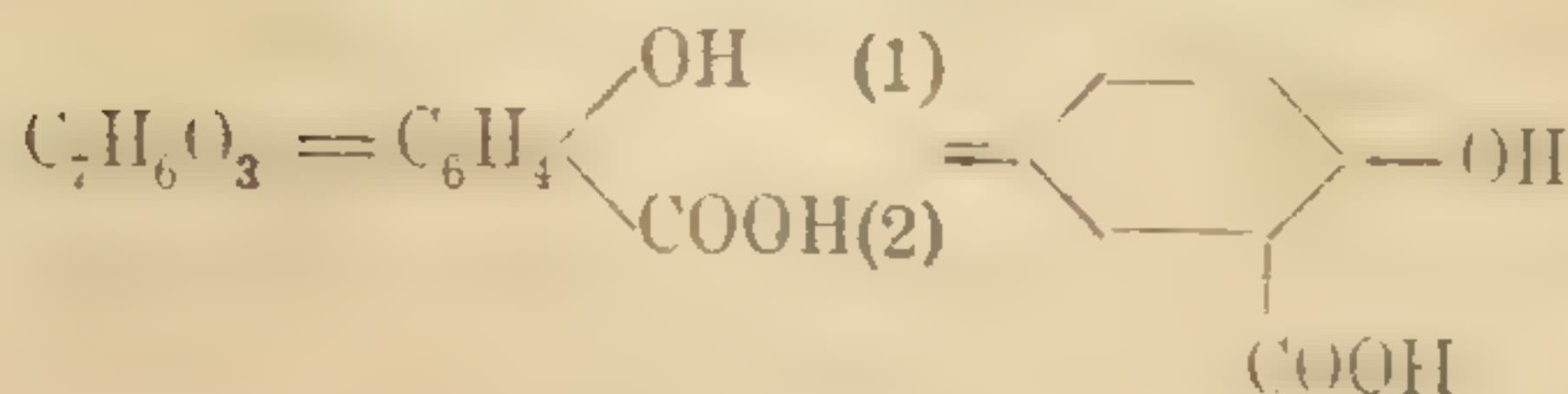
Тогда горячую еще жидкую массу вливают в холодную воду и выделившийся сырой бензонофтол обрабатывают, как описано выше.

Свойства: Бензонафтол представляет белый, кристаллический порошок без запаха и вкуса, почти не растворимый в воде, трудно в спирте и эфире, легче растворяется в хлороформе, горячем спирте. Т. пл.—107°.

Литература: Zeit. f. Chemie 1869, 216; Bl. (3) 9, 1050; TChl. 1896 (2) 429; TChl. 1910, I, 1000; Beilstein II, 1149.

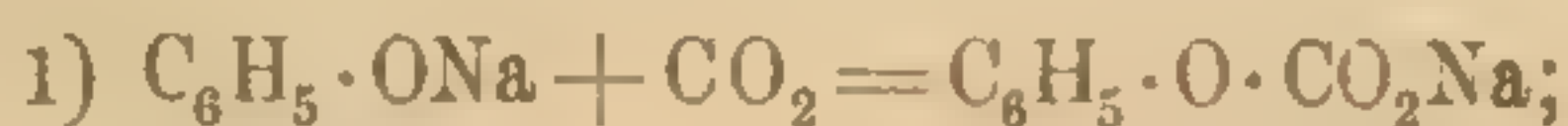
¹⁾ См. охранительное свидетельство № 70785, выданное Министерством Торговли и Промышленности 22 ноября 1916 г.

25. Салициловая кислота ¹⁾:



o-оксибензойная кислота, acidum salicylicum, acidum spiricum, acidum orthooxybenzoicum.

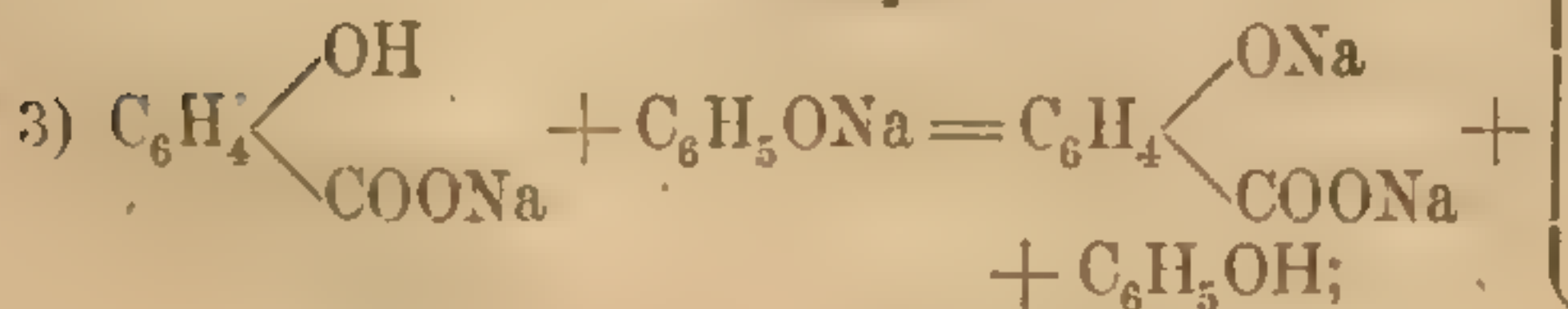
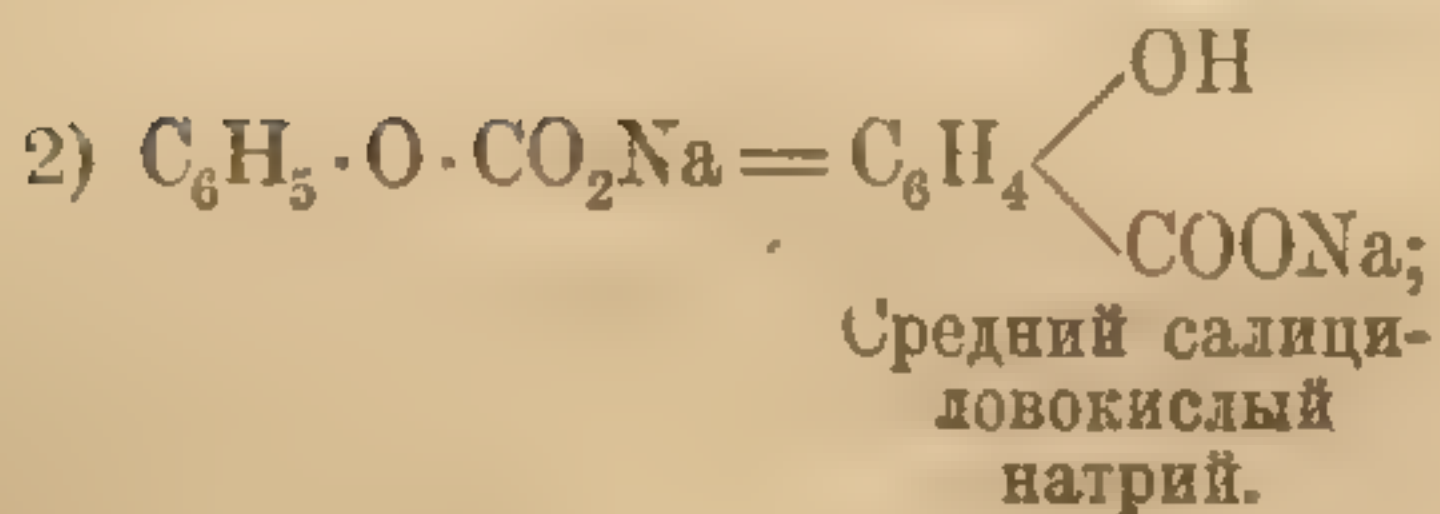
I. Химический процесс при получении по способу Кольбе:



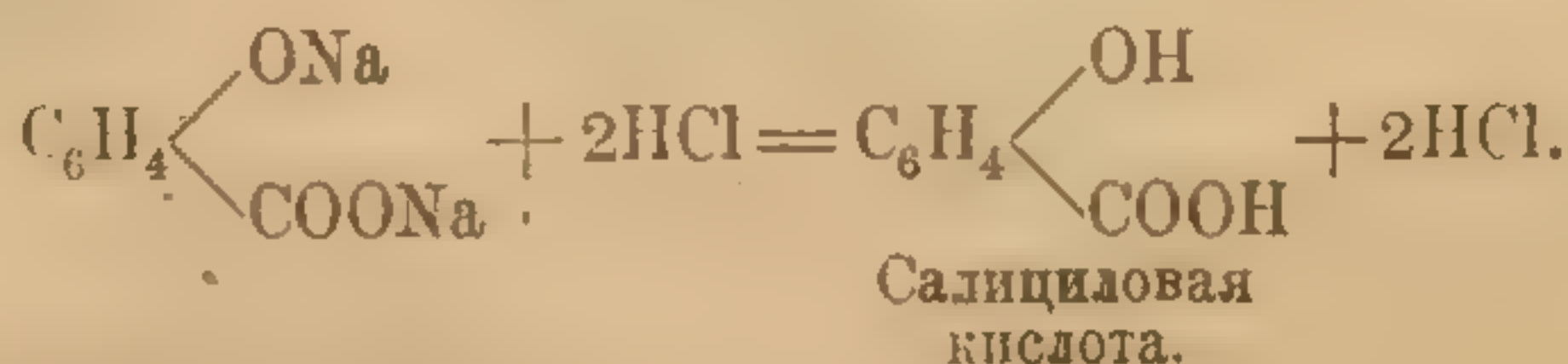
Фенолят
натрия.

Фенилуглекислый
натрий.

Реакция совершается в период одночасового нагревания до 110°.



Реакции совершаются в период постепенного нагревания до 200°; одна половина фенола выделяется в неизменном виде.



Получение:

12,5 гр. чистого едкого натра,
20 гр. воды,
30 гр. чистого кристаллического фенола,
сухой водород,
сухой углекислый газ,
крепкая соляная кислота.

В фарфоровой или никелевой чашке растворяют 12,5 гр. химически чистого едкого натра в 20 гр. воды и прибавляют по частям 30 гр. чистого кристаллического фенола. Смесь нагревают, держа в одной руке горелку, а другой все время энергичным образом помешивают смесь палочкой. Когда смесь превратится в сухой порошок, нагревание прекращают. Если при нагревании получится спекшаяся масса,

¹⁾ Салициловую кислоту готовит Госуд. Химико-Фарм. завод № 2.

е надо растереть в ступке и прогнать еще раз в форфоровой или никелевой чашке до тех пор, пока получившийся порошок совершенно не высохнет и не станет распыляться. После этого переносят порошок в реторту с тубусом, вместимостью около 200 куб. см., и опускают последнюю по возможности глубже в масляную баню. В тубус реторты вставлена изогнутая трубка. Через трубку пускают ток сухого водорода (во избежание окисления фенолята), а реторту нагревают на масляной бане при 140° приблизительно 3—4 часа. Охладив после этого баню до 110° , пропускают при этой температуре, в продолжение одного часа, над фенолятом натрия ток сухой углекислоты (конец впускаемой трубки должен отстоять на один см. от поверхности фенолята натрия). В течение 4 часов повышают постепенно температуру до 190° , при чем непрерывно пропускают не слишком сильный ток

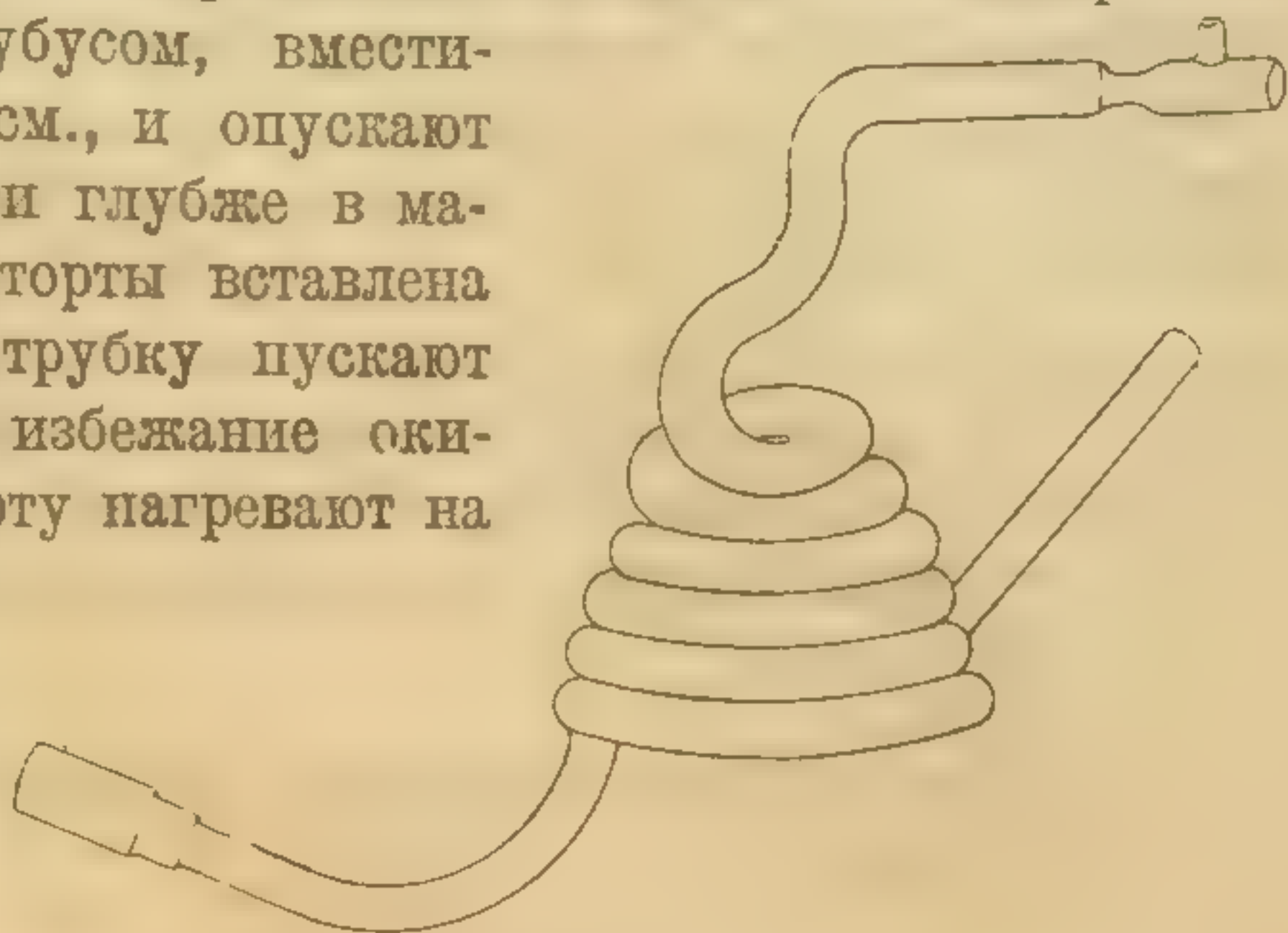


Рис. 65.

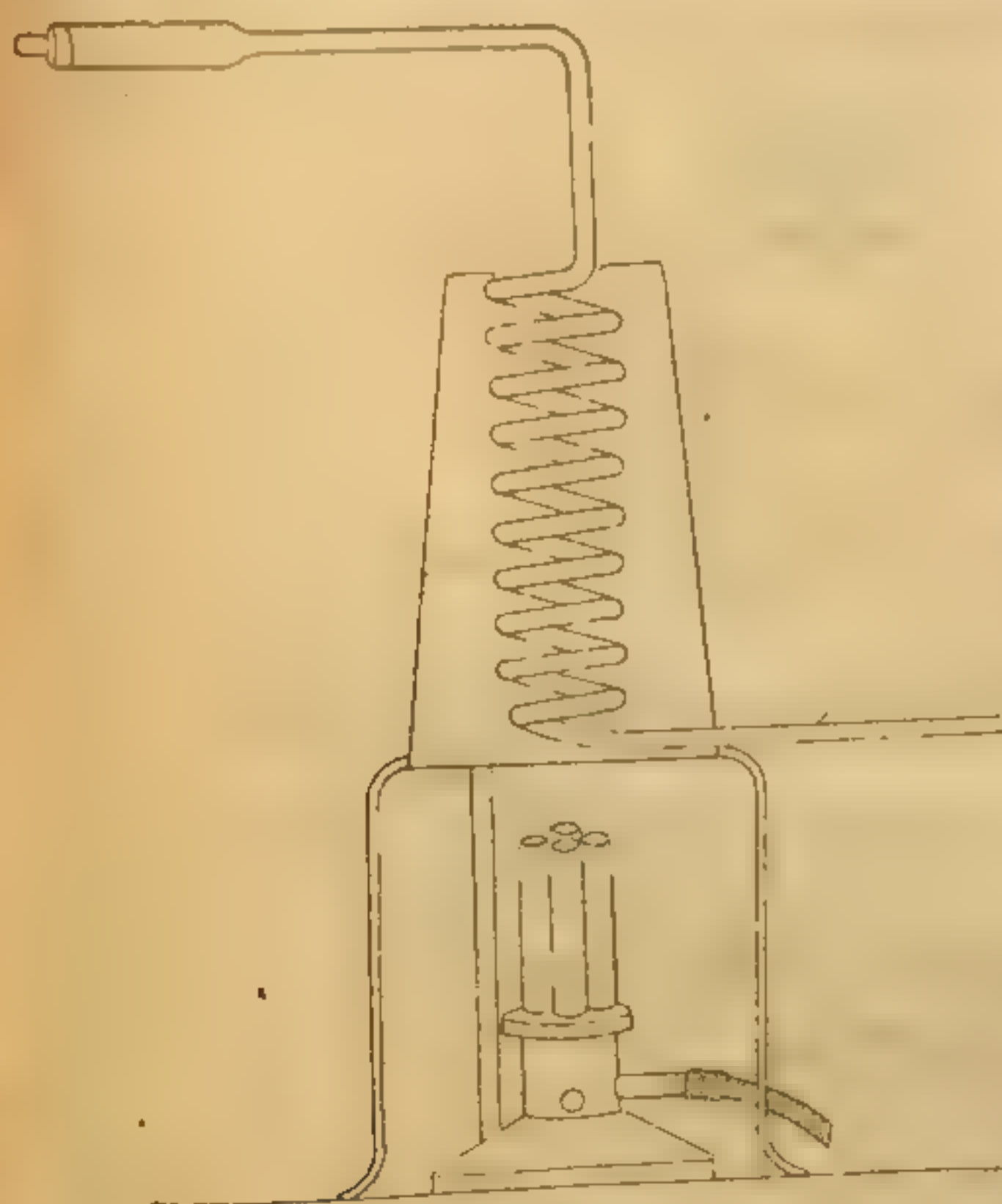


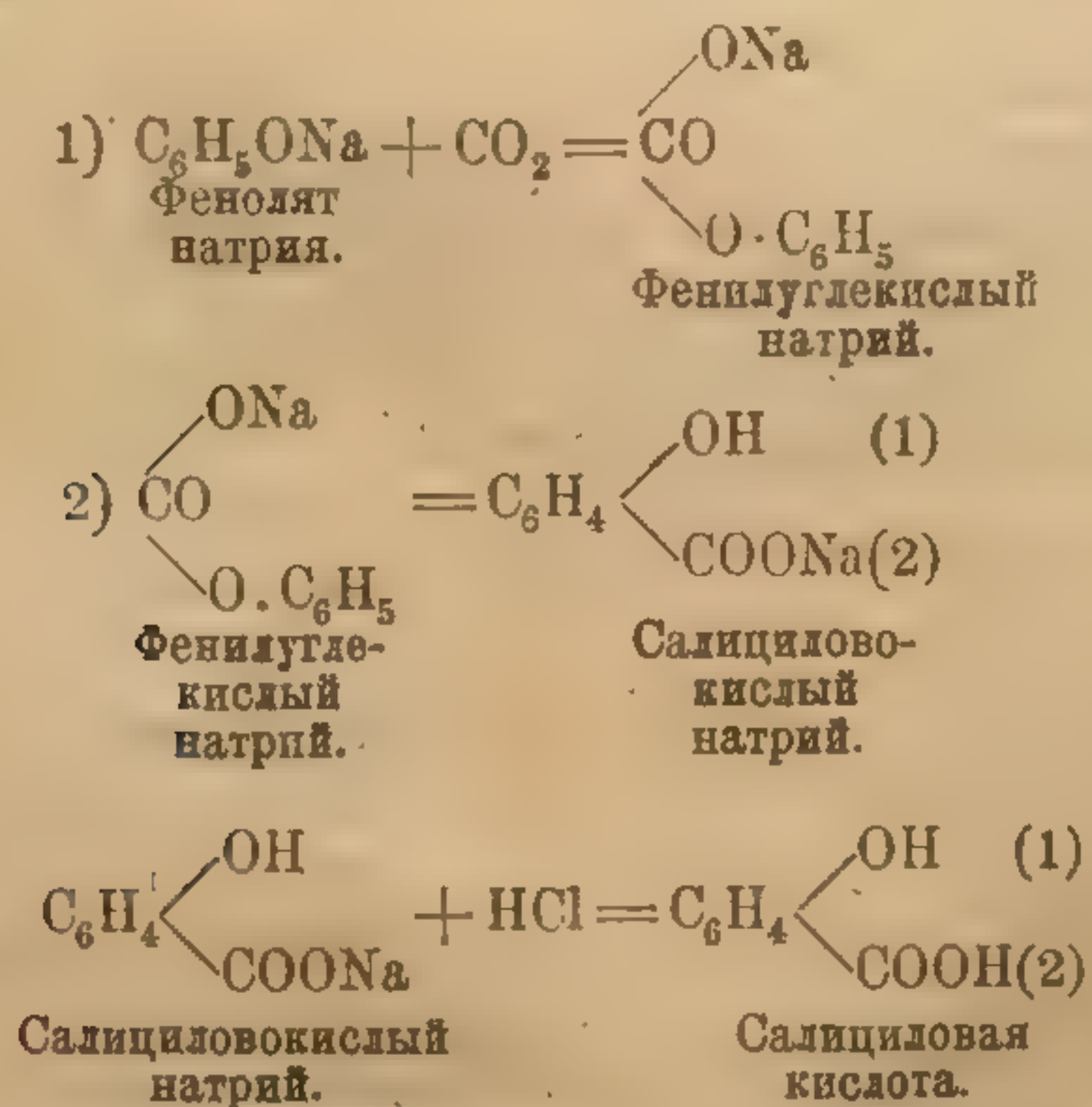
Рис. 66.

углекислоты,—так, чтобы за каждый час температура повышалась градусов на 20; наконец нагревают 1—2 часа при 200° . В продолжении этой операции содержимое реторты несколько раз перемешивают стеклянной палочкой. По охлаждении удаляют остатки фенола, стгутившиеся в отводной трубке реторты, нагревая трубку над пламенем; затем высыплют мелкий порошок, образовавшийся в шаре реторты, через тубус в большой стакан, споласкивают реторту несколько раз водой и осаждают салициловую кислоту большим количеством крепкой соляной кислоты.

Выделившуюся салициловую кислоту отсасывают, промывают, отжимают и очищают путем перегонки с перегретым водяным паром. Для этой цели ее нагревают в сухом состоянии в короткогорлой колбочке (или в реторте с тубусом), подогретой до 170° на масляной бане, и пропускают над веществом не слишком сильную струю пара, имеющую температуру 170° —

180°. Соединять колбу или реторту с прибором для перегрева пара (см. рис. 14, между паровоздателем и дестилляционной колбой включают перегреватель, рис. 65—66) следует только после того, как масляная баня и водяной пар нагреты до требуемой температуры. В виду того, что перегоняющаяся кислота весьма быстро закупоривает охлаждающую трубку обыкновенной ширины,—для данной цели приходится пользоваться холодильником с особенно широкой внутренней трубкой. Трубка, соединяющая колбу с холодильником, тоже должна быть очень широкая (2 см.) и возможно более короткая. Перегонянную таким образом салициловую кислоту перекристаллизовывают из горячей воды, откуда она выделяется совершенно бесцветной в виде длинных игл.

II. Химический процесс при получении по способу Шмита:



Идет ли реакция по вышеописанным уравнениям, или образуются еще другие промежуточные продукты (напр., $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \text{COOH} \end{array}$), еще не выяснено, однако, по этому способу все количество взятого в реакцию фенола переводится в салициловую кислоту.

Получение:

- 40 гр. чистого едкого натра,
- 65 гр. воды,
- 94 гр. чистого кристаллического фенола,
- углекислый газ.

Из 94 гр. чистого кристаллического фенола, 40 гр. чистого едкого натра и 65 гр. воды получают по вышеуказанному способу фенолят

натрия в виде сухого порошка. Его вносят в автоклав Пфунгста и соединяют с бомбой с угольной кислотой (см. рис. 67). Автоклав нагревают на масляной бане от 120° до 140° и одновременно пускают ток углекислоты. Образующийся фенилуглекислый натрий моментально переходит сполна в салициловую кислоту. Угольную кислоту пропускают до тех пор, пока не прекратится ее поглощение. Обыкновенно достаточно вести нагревание в течение 3—4 часов. По охлаждении высыпают порошок из автоклава в стакан, растворяют его в возможно

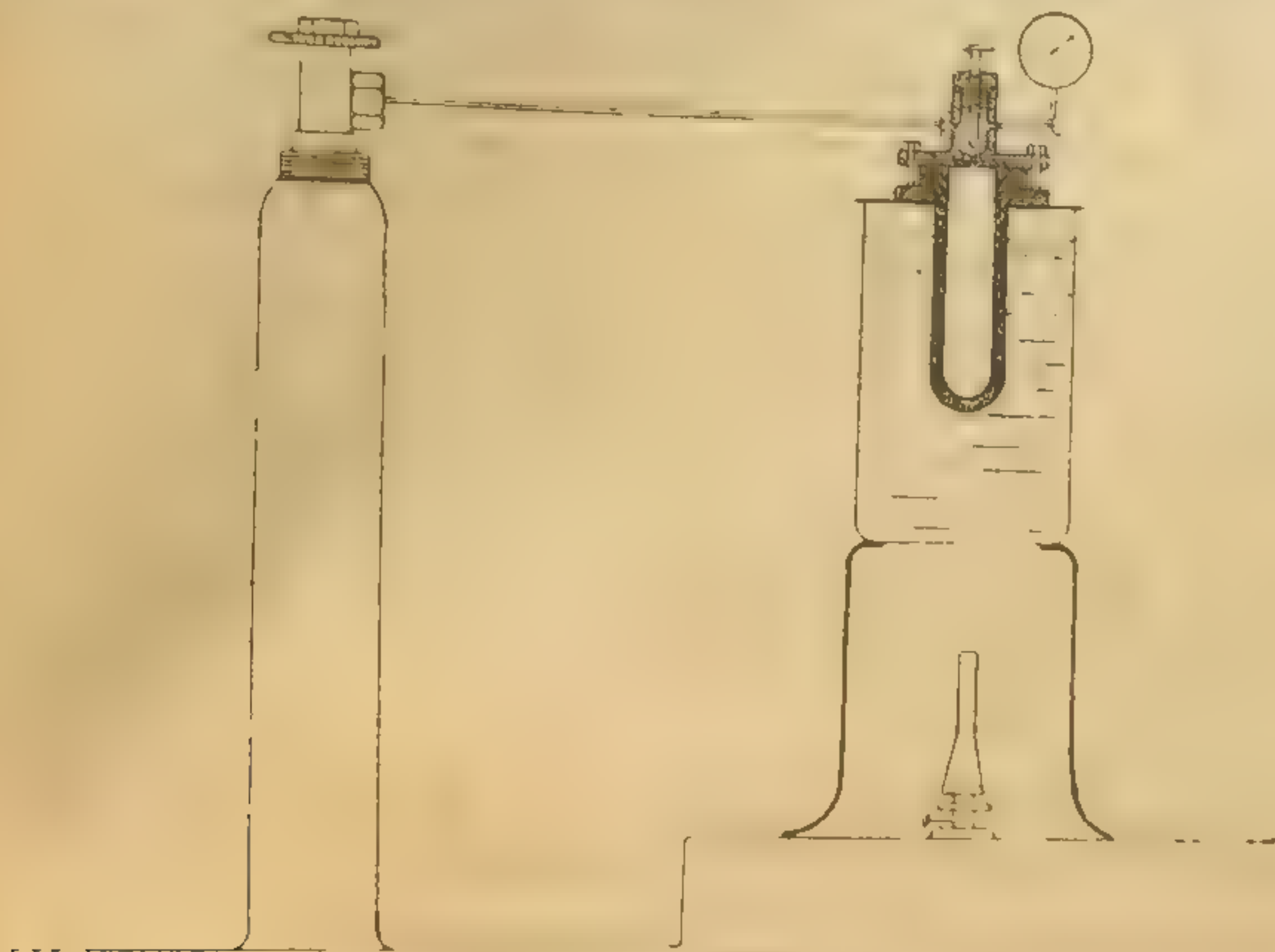


Рис. 67.

меньшим количестве воды, подкисляют конц. соляной кислотой. Выделившуюся салициловую кислоту отсасывают, промывают небольшим количеством воды, отжимают на глиняной тарелке, высушивают и очищают по вышеуказанному способу, перегоняя ее с перегретым водяным паром, или же сразу ее перекристаллизовывают из горячей воды; тогда раствор ее следует кипятить с животным углем. При последнем способе очистки салициловая кислота получается слегка окрашенной в розовый цвет.

Очищение салициловой кислоты по П. В. Гофману: раствор салициловокислого натрия нагревают с раствором полухлористого олова (SnCl_2) до тех пор, пока не получится совершенно чистый раствор; тогда последний сливают с маслянистых веществ, находящихся на дне и из него выделяют салициловую кислоту.

Опыт получения салициловой кислоты можно также провести с твердой угольной кислотой. В этом случае в автоклав, в котором находится сухой порошок фенолята натрия, быстро вносят отве-

шенное количество твердой углекислоты (количество углекислоты вычисляют по вышеуказанному уравнению), аппарат быстро закрывают, оставляют стоять на некоторое время и затем нагревают на масляной бане от 120° до 140° в течение 3—4 часов и дальше поступают по вышеописанному.

Свойства: Салициловая кислота кристаллизуется из воды в виде длинных, бесцветных, не имеющих запаха игл; из алкоголя и эфира—в виде призм. Она плавится при $156,5-157^{\circ}$. При осторожном нагревании салициловая кислота возгоняется без разложения в виде тонких игл. Она летуча также с водяными парами. При быстром нагревании она распадается на фенол и углекислоту. Салициловая кислота растворяется в 13 ч. кипящей воды и в 444 частях холодной (15°). В алкоголе (1:2), эфире (1:2), хлороформе, сероуглероде и ацетоне она легко растворима.

Салициловая кислота действует уже в небольшом количестве сильно антисептически; свойство это было открыто Кольбе в 1874 г. Преимущественно салициловой кислоты перед фенолом состоит в том, что первая не имеет запаха и вкуса и не ядовита.

Реакции: Водный раствор салициловой кислоты окрашивается от хлорного железа в фиолетовый цвет. Таким же образом относится к хлорному железу и фенол. По Гагеру следующие реакции являются отличными:

	Фенол.	Салициловая к-та.
Fe_2Cl_6 в присут. алког. глицерина или уксусн. кисл.	{ не дает реакции	{ фиолетовое окрашивание.
Крепкий аммиачный раствор	{	{ остается бесцветным.
При прибавлении к нему бромной воды	{ синее окрашивание.	{ не изменяется.

При прибавлении бромной воды к разбавленному водному раствору салициловой кислоты получается почти чистый трибромфенолбром: $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OBr}$.

Испытание:

1) на примесь карболовой кислоты: 0,5 гр. салициловой кислоты растворяют при обыкновенной температуре в 10 куб. см. раствора углекислого натрия (1:10); при этом должен получиться прозрачный раствор; его взбалтывают с эфиром, отделенный эфирный слой может давать по испарении только незначительный остаток, но остаток этот не должен иметь запаха фенола и не должен давать вышеописанной реакции на фенол с хлорным железом;

2) на содержание железа и смолистых или красящих веществ: 0,5 гр. салициловой кислоты растворяют в 5 гр.

абсолютного алкоголя (при этом механические примеси не растворяются); при испарении раствора следят за выделяющейся кристаллической массой. Если кислота чистая, кристаллики бесцветны: фиолетовый или розовый оттенок — признак присутствия железа; желтое или коричневое окрашивание является признаком присутствия смол или красящих веществ;

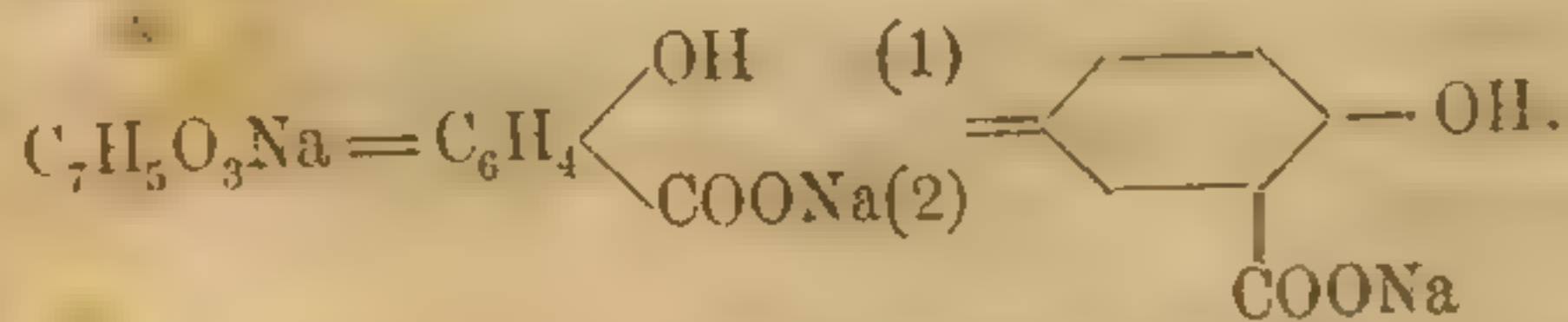
3) на присутствие соляной кислоты: спиртовой раствор салициловой кислоты (1:10), подкисленный азотной кислотой, не должен изменяться от прибавления раствора азотносеребряной соли.

Салициловая кислота для внутреннего употребления должна обладать всеми вышеописанными свойствами: для этой цели сублимированная кислота не годится, так как она всегда содержит примесь фенола;

4) на присутствие неорганических веществ: 0,5 гр. салициловой кислоты не должны при сжигании оставлять весомого остатка.

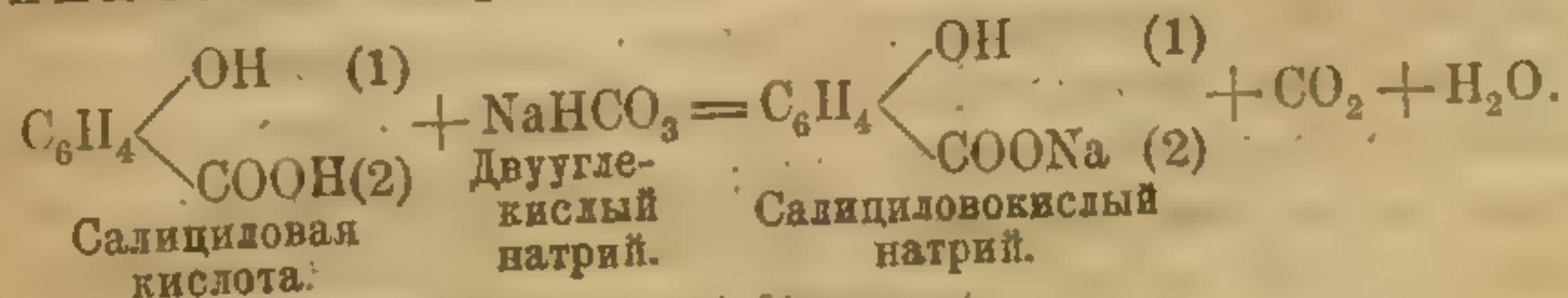
Литература: Kolbe, Journ. prakt. Chem. (2), 10, 89; 27, 39; 31, 347. D. R. P. 29939; 38742 (дополнение к патенту 29939); Gustav Cshultz: Die Chemie des Steinkohlentheers (1900 г.), I т., стр. 280 - 282; W. Fresenius u. Grünhut: Fres. Zeit 1899, стр. 292; Российская фармакопея (1910 г.), стр. 19; Pharmacopoea Helvetica (1907 г.), стр. 17; Ernst, Schmidt: Lehrb. d. pharm. Chemie, 1911 г., стр. 1168. Об антисептических свойствах салициловой кислоты см.: Die Künstlichen Fiebermittel Dr. Hugo Bunzel, 1898 г., стр. 9. О способе получения салициловой кислоты по Marasseу из фенола, поташа и углекислоты см. немецкий патент 73279 и дополнение к нему 78708, 76441.

26. Салициловокислый натрий¹⁾:



Натриевая соль о-оксинбензойной кислоты,
natrium salicylicum.

Химический процесс:



Получение:

27,7 гр. чистой салициловой кислоты,
16,8 гр. чистого двууглекислого натрия,
небольшое количество воды.

¹⁾ Салицилово-кислый натрий готовит Госуд. Химико-Фарм. завод № 2.

В большую фарфоровую чашку вносят 27,7 гр. чистой салициловой кислоты и 16,8 гр. чистого двууглекислого натрия, туда же прибавляют небольшое количество воды, получившуюся кашичу перемешивают и оставляют стоять. Когда выделится большая часть угольной кислоты, смесь нагревают на водяной бане между 50° — 60° до тех пор, пока не получится сухой остаток. Его тогда перекристаллизовывают из горячего алкоголя (к алкогольному раствору прибавляют небольшое количество эфира).

Для получения чистого белого препарата необходимо исходить из самой чистой салициловой кислоты и из чистого, свободного от железа, двууглекислого натрия. Необходимо также брать небольшой избыток салициловой кислоты, так как слабо щелочные и даже нейтральные растворы салициловокислого натра при выпаривании окрашиваются в темный цвет. Поэтому, начиная нагревать на водяной бане, надо убедиться, что смесь имеет заметную кислую реакцию. Для этого небольшую пробу смеси разбавляют в пробирке с водой, слегка подогревают для полного удаления углекислоты и пробуют чувствительной синей лакмусовой бумажкой.

Свойства: Салициловокислый натрий представляет белый кристаллический порошок; после перекристаллизации из горячего крепкого алкоголя он представляет небольшие блестящие чешуйчатые безводные кристаллики. Он растворяется немного больше, чем в равном количестве воды: 1:0,9 (при 15° — 65:100). Водный раствор имеет нейтральную реакцию. Одна часть салициловокислого натрия растворяется в 6 частях алкоголя. Хлорное железо окрашивает эти растворы (1:1000) в темно-фиолетовый, серно-кислая медь — в интенсивно зеленый цвет.

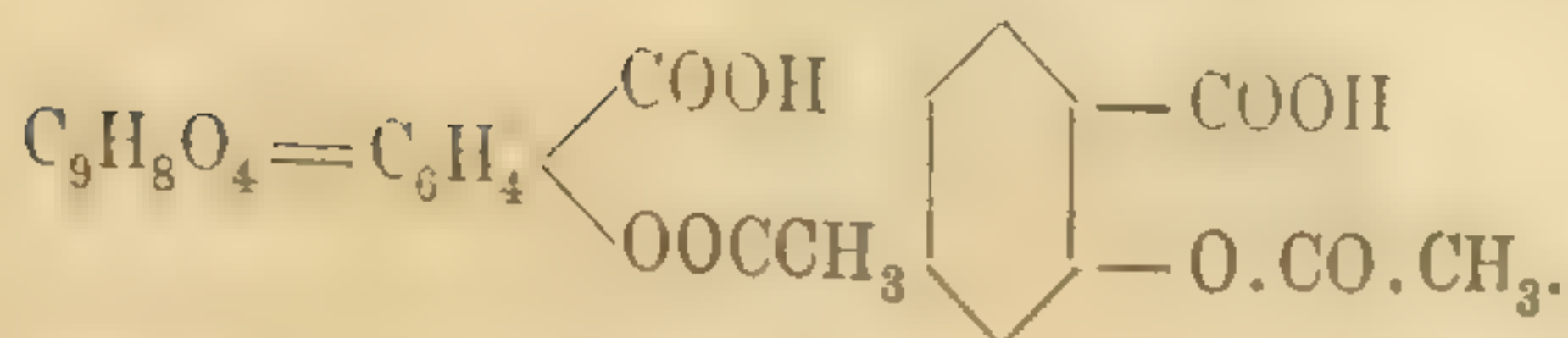
Нейтральный салициловокислый натрий находит широкое применение в качестве целебного средства против суставного ревматизма и против подагры.

Испытание:

1 часть салициловокислого натрия должна растворяться в 15 част. крепкой серной кислоты; при этом не должно обнаруживаться ни окрашивания ни выделения пузырьков газа. Водный раствор соли (1:20) не должен изменяться от прибавления сероводородной воды или раствора азотнобариевой соли; не должно также происходить изменения при прибавлении к 4 куб. см. этого раствора (1:20) 6 куб. см. спирта, азотной кислоты и азотнокислого серебра.

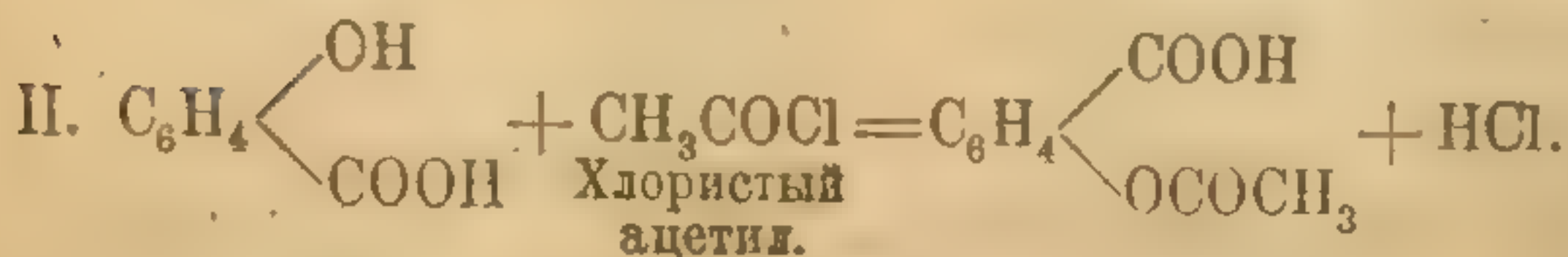
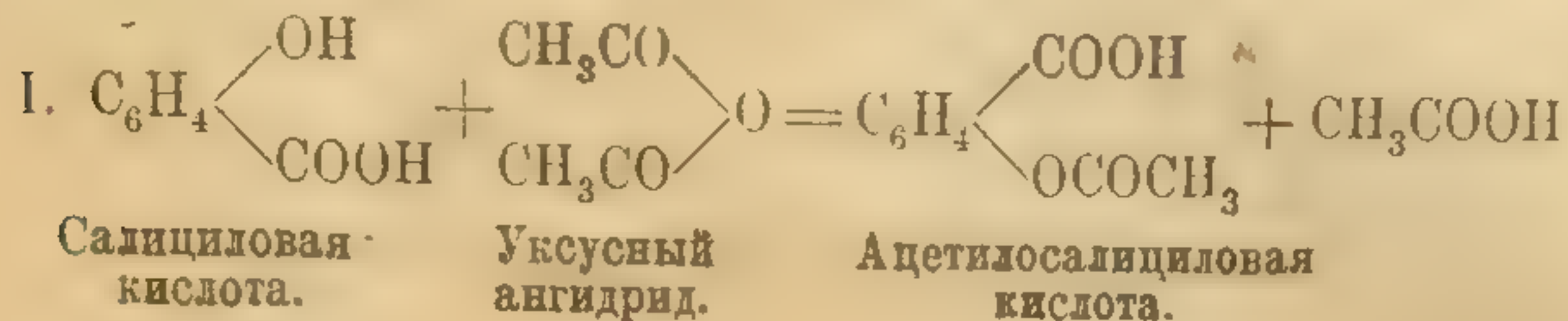
Литература: Schmidt, Lehrb. d. pharm. Chemie, 1911 г., стр. 1176; Российская Фармакопея, 1910 г., стр. 313; Pharmacopoea Helvetica, 1907 г., стр. 295.

27. Аспирин ¹⁾:



Ацетилосалициловая кислота, *acidum acetylosalicylicum*.

Химический процесс:



Получение:

- | | |
|--|---|
| <p>I. 69 гр. салицил. кисл.,
54 гр. уксусн. ангидр.,
200 куб. см. бензола.</p> | <p>II. 69 гр. салициловой кисл.,
40 гр. хлористого ацетила,
200 куб. см. бензола.</p> |
|--|---|

69 гр. салициловой кислоты растворяют в 200 куб. см. сухого бензола в колбе с обратным холодильником, запертый хлоркальцевой трубкой. В раствор вливают 54 гр. уксусного ангидрида или 40 гр. хлористого ацетила. Смесь нагревают в течение 4—5 часов на кипящей водяной бане. Прозрачный раствор фильтруют через складчатый фильтр и ставят кристаллизоваться. Выделившийся аспирин отсасывают, промывают сухим бензолом и сушат между фильтровальной бумагой. Из маточного раствора выпариванием и кристаллизацией можно получить еще некоторое количество аспирина. Выделившийся аспирин уже достаточно чист, если исходили из чистой салициловой кислоты, в противном случае, полученный продукт приходится вторично перекристаллизовывать из бензола или хлороформа.

Выход 96% теоретического.

Свойства: Аспирин представляет бесцветные кристаллы, плавящиеся при 135°. Мало растворим в воде, легко в алкоголе, эфире и хлороформе; имеет кислую реакцию; он разлагает углекислые соли.

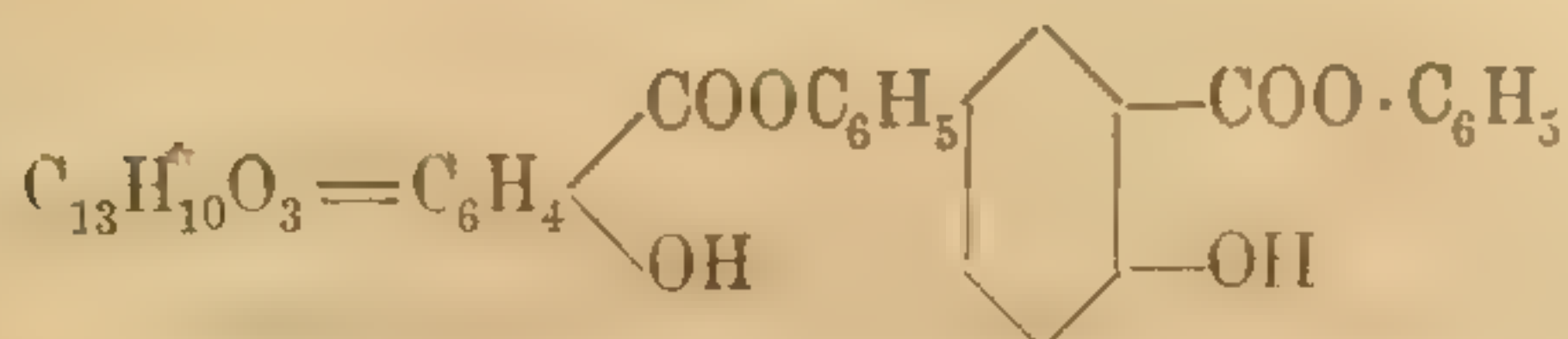
Испытание: Чистоту препарата узнают по его внешнему виду, точке плавления и растворимости. Водно-спиртовый раствор аспирина

¹⁾ Аспирин готовит Госуд. Химико-Фарм. завод № 2.

не должен окрашиваться в фиолетовый цвет разбавленными растворами хлорного железа (испытание на присутствие салициловой кислоты).

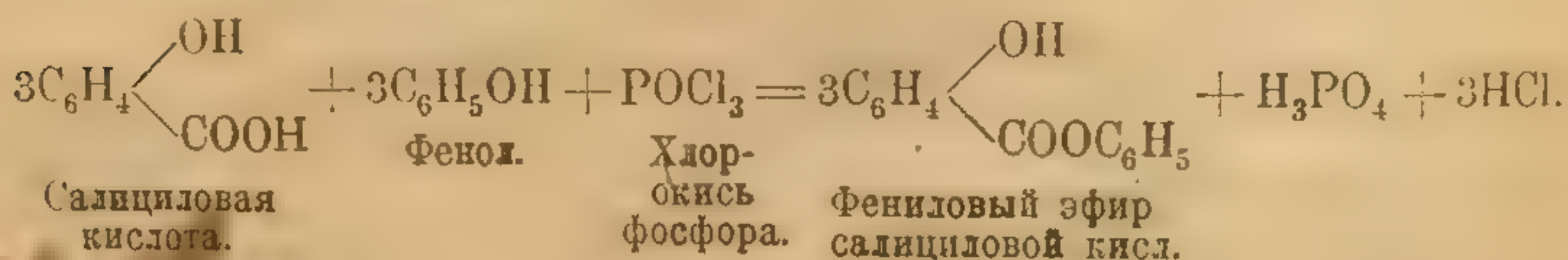
Литература: А. Kaufmann, Ber. 42, 3481; Kraut, Lieb. Ann. 150, 9; Gilm, Lieb. Ann. 112, 181; Erdmann, Ber. 32, 3572; Wohlgemuth, Cbl. 1899 г. I, 1294.

28. Салол ¹⁾:



Фениловый эфир салициловой кислоты, salolum.

Химический процесс:



Получение:

- 69 гр. салициловой кислоты,
- 48 > фенола,
- 28 > хлорокиси фосфора.

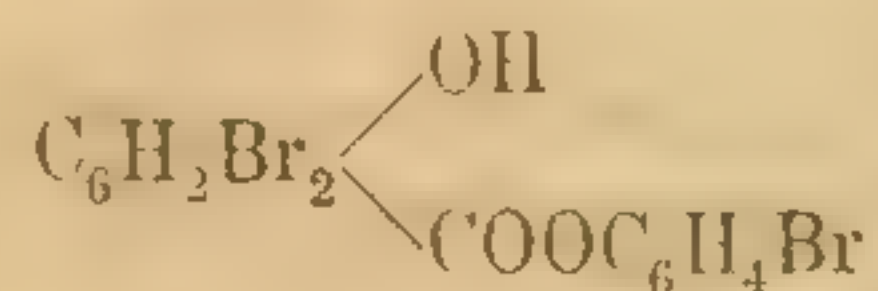
69 гр. салициловой кислоты и 48 гр. фенола сплавляются в колбе на масляной бане при температуре 135°; к смеси прибавляют небольшими порциями 28 гр. хлорокиси фосфора; колба закрывается пробкой, в которую вставлена длинная стеклянная трубка. Когда начинается выделение хлористого водорода, температуру бани понижают до 120°, и когда выделение хлористого водорода заметно уменьшается, реакцию надо считать законченной; тогда содержимое колбы вливают в большое количество холодной воды. Вода разлагает избыток хлорокиси фосфора, и образовавшийся эфир выделяется в виде красного масла; его несколько раз промывают водой, после чего оно застывает в кристаллическую массу. Ее растирают с разбавленным раствором соды до тех пор, пока не перестанет выделяться углекислота; тогда кристаллы отсасывают, промывают холодной водой, высушивают на фильтровальной бумаге и перекристаллизовывают из крепкого метилового алкоголя. После некоторого стояния фениловый эфир

¹⁾ Салол готовит Госуд. Химико-Фарм. завод № 2.

салициловой кислоты выделяется в виде мелких капель масла, вскоре, однако, закристаллизовывающихся.

Выход 99 гр. чистого белого продукта.

Свойства: Салол представляет бесцветные ромбические таблички (из метилового алкоголя) с точкой плавления 42° до $42,5^{\circ}$. Он нерастворим в холодной воде, легко растворяется в горячем метиловом, этиловом спирте и эфире. Хлорное железо окрашивает алкогольный раствор салола в фиолетовый цвет. В твердом состоянии он почти не имеет запаха. Бромная вода выделяет из спиртового раствора белый порошок-монобромсалола; избыток брома дает трибромсалол:



бесцветные иглы с точкой плавления 195° , нерастворимые в воде, растворимые в спирте.

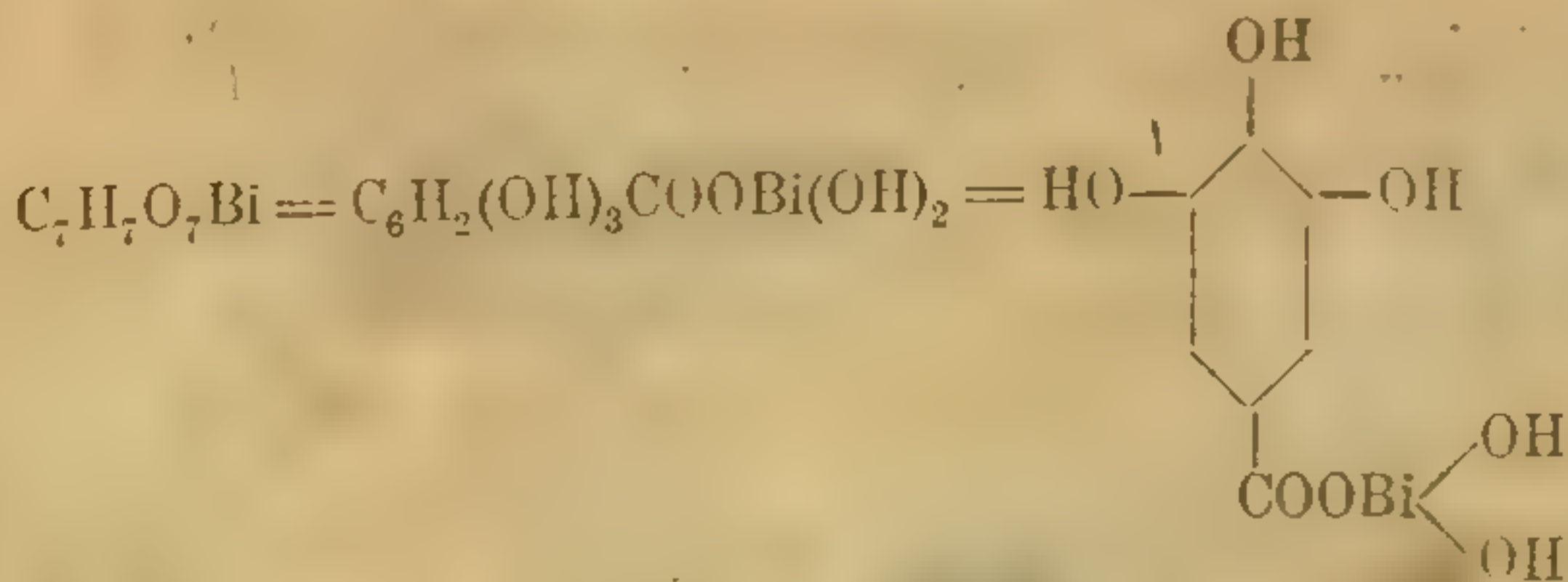
Испытание: 0,4 гр. салола взбалтывают с 20 куб. см. воды, фильтруют; фильтрат исследуют:

- 1) На содержание фенола и салициловой кислоты: он не должен окрашиваться хлорным железом в фиолетовый цвет.
- 2) На присутствие сернокислых солей: он не должен давать мути с азотнокислым барием.
- 3) На примесь галондных соединений: он не должен давать мути с азотнокислым серебром.
- 4) На содержание тяжелых металлов: он не должен изменяться от прибавления сероводородной воды.

Вес золы, полученной при сжигании салола, не должен быть больше 0,1% взятого вещества.

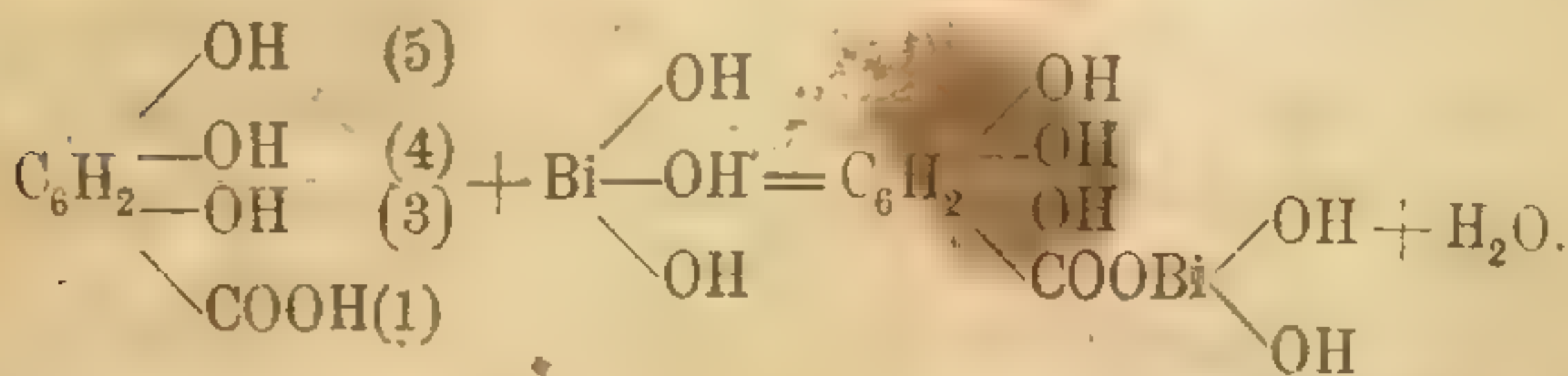
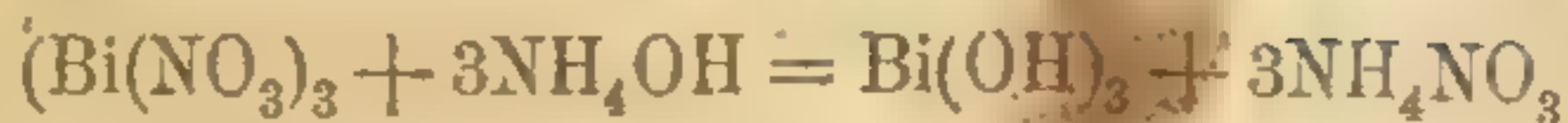
Литература: Seifert: Journ. prakt. Chem. 31, 472, (1885). Graebe Lichengrün Lieb. Ann. 269, 324; Milch: Lieb. Ann. 273, 82. Eckenroth: Ber. 20, 14. Nencki, v. Heyden: D. R. P. 38973, 43713.

29. Дерматол:



Основная висмутовая соль галловой кисл.,
dermatolum, bismuthum subgalicum.

Химический процесс:



Галловая кислота.

Основной галловокислый висмут.

Получение:

- 20 гр. кристаллического азотнокислого висмута,
- 80 куб. см. разбавленной уксусной кисл. уд. в. 1,041,
- 800 куб. см. воды,
- 35 куб. см. аммиака уд. в. 0,960,
- 7 гр. галловой кислоты.

20 гр. кристаллического азотнокислого висмута растворяют в 80 куб. см. разбавленной уксусной кисл. уд. в. 1,041; разбавляют 800 куб. см. воды и осаждают 35 куб. см. аммиака уд. в. 0,960. Полученный осадок, представляющий гидрат скиси висмута, отфильтровывают, промывают, взбалтывают с водой, прибавляют 7 гр. галловой кислоты и нагревают на водяной бане. Выделившуюся висмутовую соль галловой кислоты сушат вначале на пористой глиняной тарелке, затем в сушильном шкафу при 60—70°.

Свойства: Желтый порошок без запаха и почти без вкуса. Нерастворим в воде, алкоголе, эфире и сильно разбавленных кислотах. Раствор едкого натра легко растворяет его с желтой окраской; раствор этот очень скоро окрашивается в красный цвет, вследствие окисления кислородом воздуха. Дерматол окрашивает влажную синюю лакмусовую бумагу в слабо-красный цвет.

Испытание:

1) На примесь галловой кислоты: кипятят 1 гр. дерматала с 10 куб. см. спирта; фильтрат не должен содержать галловой кислоты, т.-е. не должен окрашиваться в черный цвет по прибавлении одной капли хлорного железа.

2) На присутствие следов мышьяка: 1 гр. дерматала сжигают в фарфоровом тигле, остаток обрабатывают соляной кислотой и раствор исследуют в аппарате Марша. При этом не должно обнаруживаться присутствия следов мышьяка.

3) На содержание свободной висмутовой соли: 0,5 гр. дерматала встряхивают с 40 куб. см. раствора едкого натра; при этом должен получиться прозрачный раствор, не выделяющий гидрата окиси висмута.

4) На примесь азотнокислого висмута или свободной азотной кислоты: к раствору дифениламина в 5 куб. см. чистой крепкой серной кислоты осторожно приливают раствор 0,5 гр. дерматол в 3 куб. см. разбавленной серной кислоты; на месте соприкосновения жидкостей не должно случаться сизого окрашивания.

5) 5 гр. дерматол должны растворяться вполне в 5 куб. см. едкого натра.

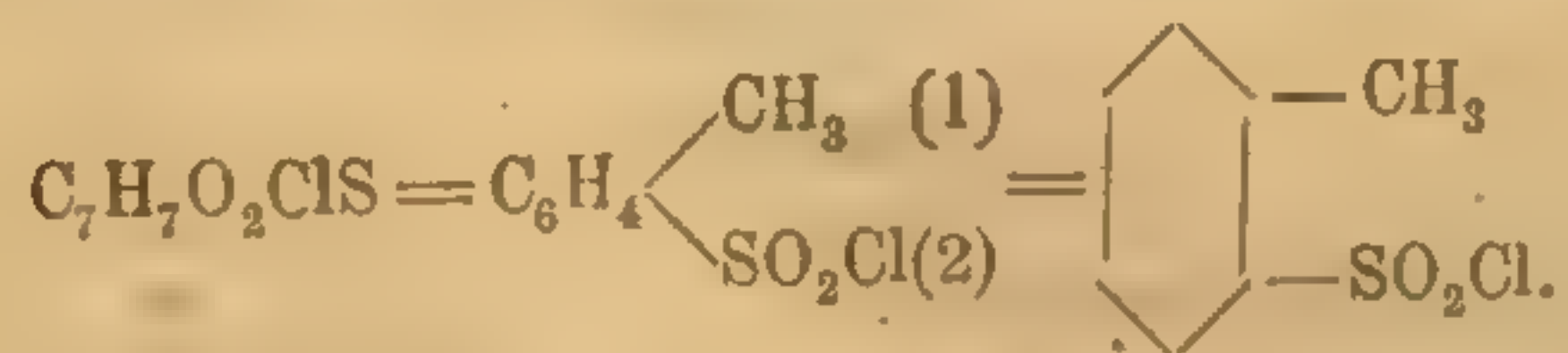
6) 0,2 гр. дерматол должны растворяться в 10 куб. см. разведенной серной кислоты без остатка.

7) Препарат должен содержать 56,4% Bi_2O_3 .

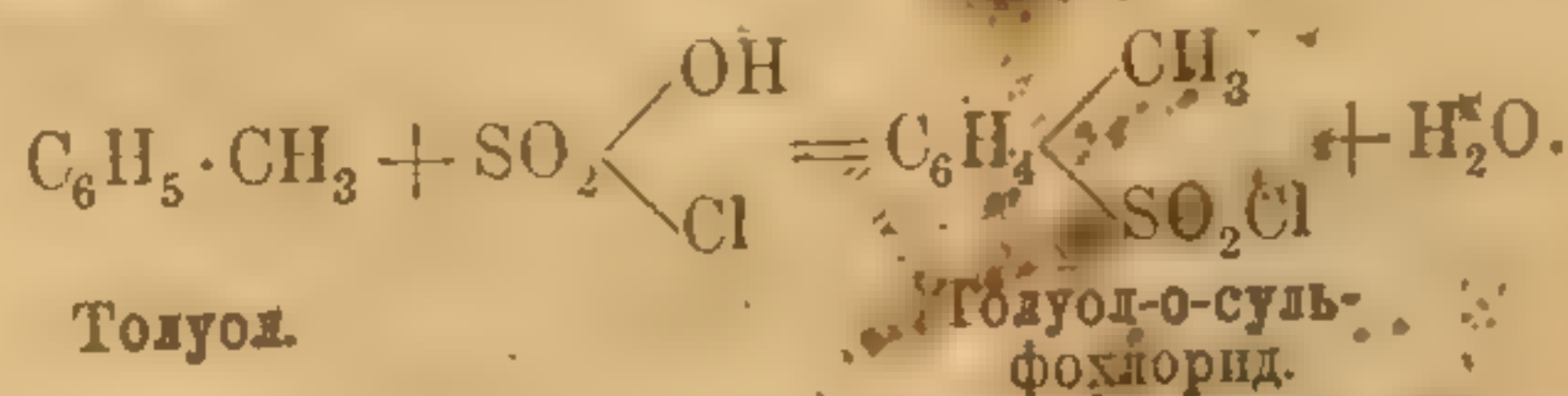
Литература: В. Fischer u. Grützner: Ar. 1893, 231, 686; H. Erdmann, Anleitung z. Darst. org. Präparate, Stuttgart, 1894 г., стр. 349, Российская Фармокопее, 1910 г., стр. 67.

30. Сахарин „Фальберг“.

а) Хлорангидрид-о-толуол-сульфокислоты:



Химический процесс:



Получение:

400 ч. хлорсульфоновой кислоты,
100 ч. толуола,
лед.

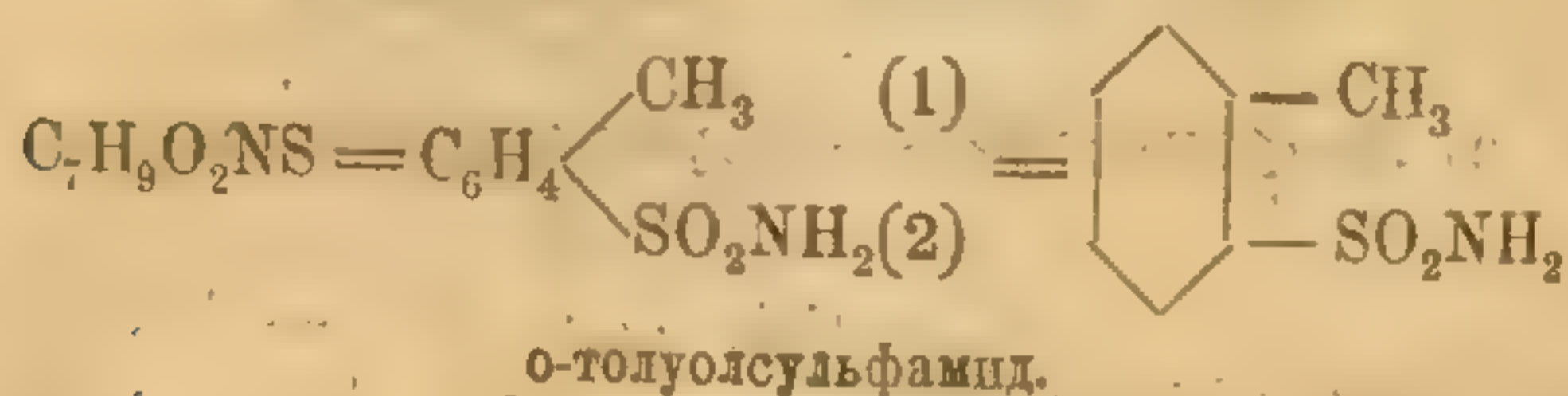
В 400 ч. охлажденной до 0° хлорсульфоновой кислоты медленно вливают при постоянном перемешивании 100 ч. толуола. Следует следить за температурой, чтобы она не поднялась выше 5°. Когда внесено все количество толуола, смесь продолжают перемешивать в течение 12 часов при температуре от 0° до 5°. Массу вливают в ледяную воду, при чем хлорангидриды сульфокислот толуола (орто и пара) выделяются в жидком виде. Их отделяют декантацией. Полученную таким образом смесь хлорангидридов охлаждают в течение 12 час. при -20°, тогда п-толуолсульфохлорид закристалливается. Выделившиеся кристаллы отсасываются, жидкую же часть опять охлаждают в охлаждающей смеси при -20°, отделяют выделившиеся

кристаллы отсасыванием или центрофугой и вымораживание повторяют до тех пор, пока жидкая часть перестанет выделять кристаллы. Тогда ее перегоняют в вакууме; при 10 мм. давления она перегоняется при 126°.

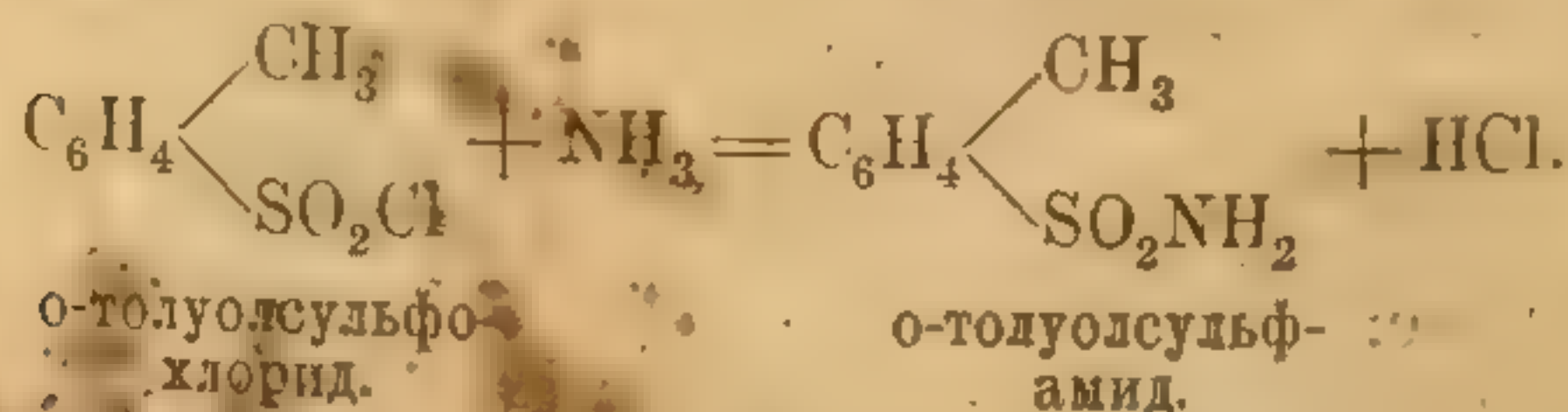
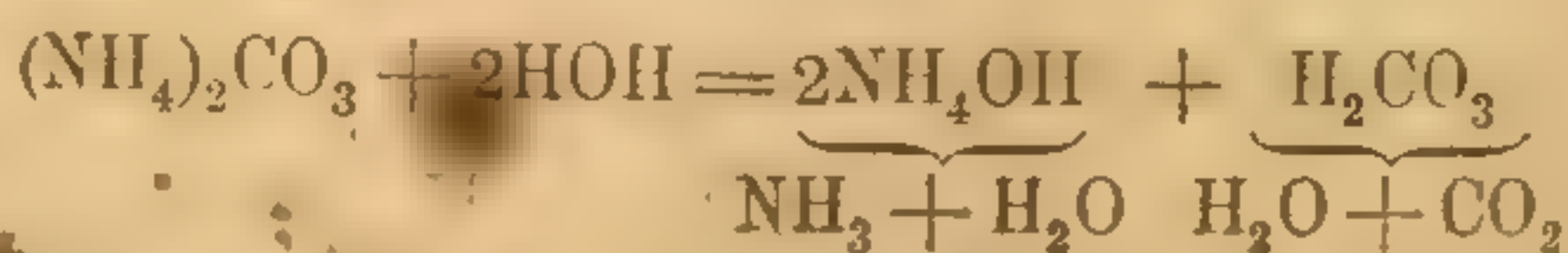
Свойства: Хлорангидрид о-толуолсульфокислоты представляет жидкость т. к. 12° (давл. = 10 мм.); уд. в. 1,3443 при 17°; хлорангидрид п-толуолсульфокислоты — кристаллы (из эфира) с т. пл. 69°; в вакууме он перегоняется при 134,5° при 10 мм. давл.

Литература: Патент фирмы Société chimique des isines du Rhône 9-030; Fr. VI, 1261; Winter, т. I, стр. 166; Peter Claesson und Carl Wallian: Ber. 12, 1848; Jahr. 879 г., стр. 754. О получении чистого о-толуолсульфохлорида из о-толуидина через о-толуолсульфиновую кислоту см. ст. T. Ullmann'a и A. Lehner'a: Ber. 38, 732.

б) Амид-о-толуол-сульфокислоты:



Химический процесс:



Получение:

10 ч. мелкого сухого порошка углекислого аммония,
1 ч. о-толуолсульфохлорида.

В фарфоровой чашке смешивают 10 ч. мелкого сухого порошка углекислого аммония с 1 ч. хлорангидрида о-толуолсульфокислоты. Смесь растирают, тщательно ее перемешивая, и нагревают небольшим пламенем до исчезновения запаха хлорангидрида. По охлаждении прибавляют воды для растворения выделившегося хлористого аммония и плохо растворяющийся в холодной воде о-толуолсульфамид отфильтровывают при помощи сосалки, промывают несколько раз водой и перекристаллизовывают из спирта или из горячей воды.

Очищение сырого технического о-толуолсульфамида, содержащего примесь амида п-сульфокислоты, можно произвести по следующему способу:

щелу спосо
гивать кри
лоты труди
34 ч.

натра и 5
отсасывают
о-толуолсу
фамид, т.

Орто-
газообразн

Сво
растворяе
пара-толу

Лит
1850; D. R.

Хи

сахари

щему способу, основанному на том, что эти амиды способны образовывать кристаллические щелочные соли, при чем соли о-сульфокислоты труднее растворимы, чем соли п-сульфокислоты.

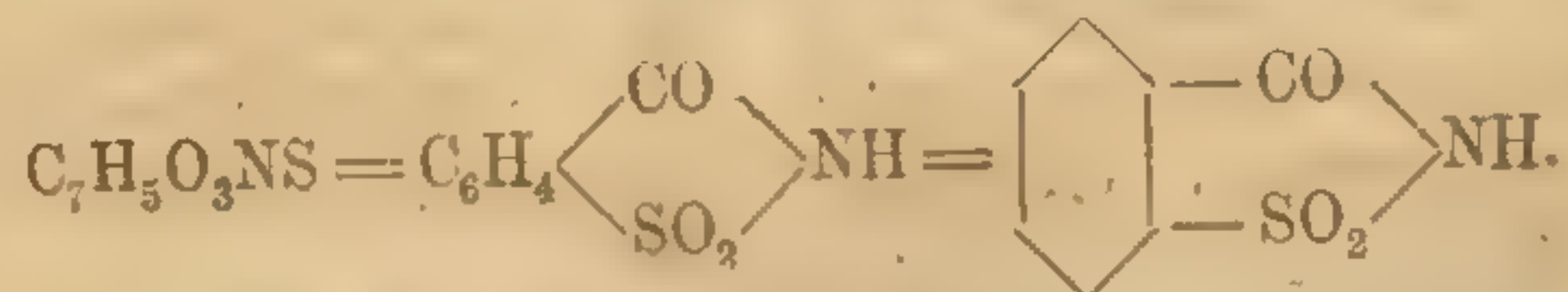
34 ч. сырой смеси амидов растворяют на холоду в 12 ч. едкого натра и 50 ч. воды. Смесь оставляют стоять и через несколько дней отсасывают. При этом выделяется кристаллический почти белый о-толуолсульфамид-натрий, с кислотами выделяющий о-толуолсульфамид, т. пл. 155°.

Орто-толуолсульфамид можно также получить пропусканием газообразного аммиака в о-толуолсульфхлорид.

Свойства: о-толуолсульфамид плавится при 155—156°; 1 ч. растворяется в 958 ч. воды при 9°; в 28 ч. алкоголя—при 5°; т. пл. пара-толуолсульфамида—137°.

Литература: Н. Beckurts: Ber. X, 945; P. Claesson u. Carl Wallian: Ber. 12, 1850; D. R. P. 77435; Winther, I, 168.

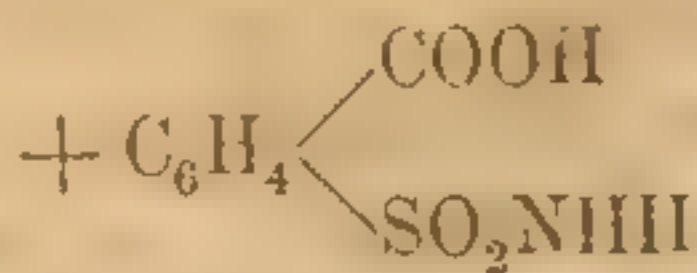
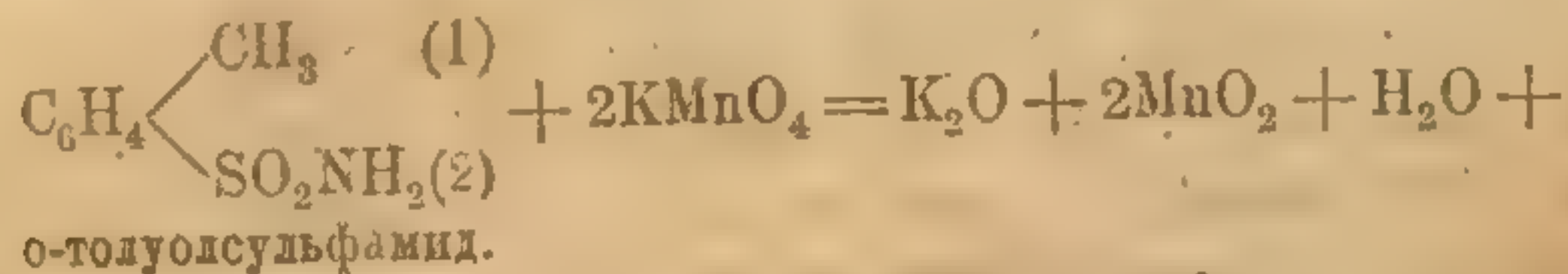
с) Сахарин ¹⁾ „Фальберг“:



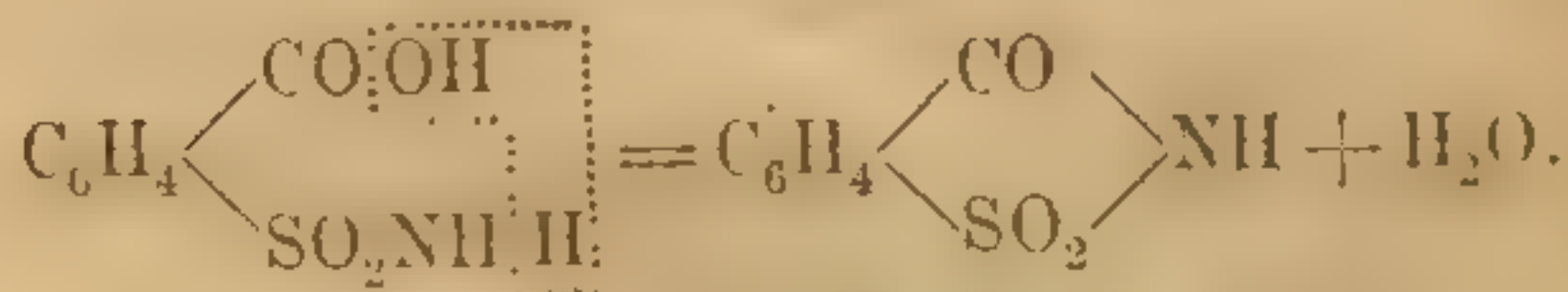
Ангидрид о-сульфаминобензойной кислоты; о-сульфаминобензойный ангидрид.

Сульфенид; имид бензол-1-карбоновой кисл. - 2-сульфокислоты; saccharinum, ortho-benzosulfimidum.

Химический процесс:

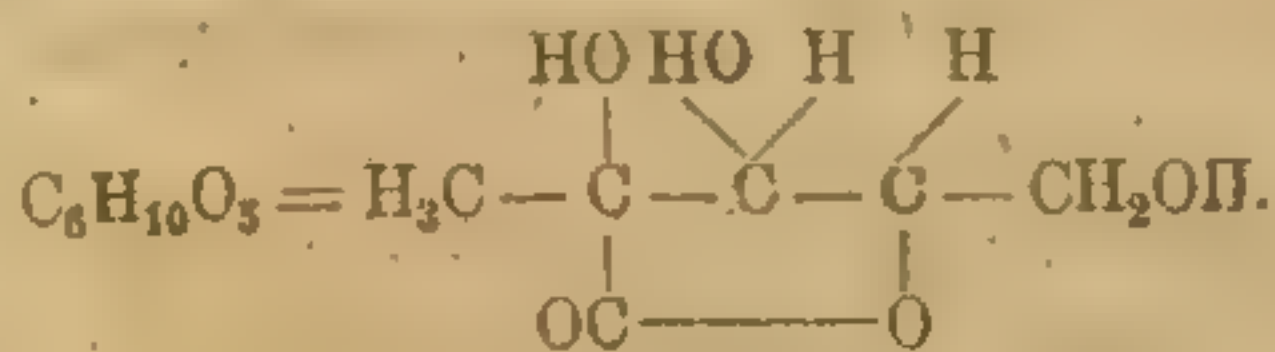


о-сульфаминобензойная кислота.



Сульфенид.

¹⁾ Не следует смешивать с сахарином „Péligot“, представляющим лактон глюко-сахариновой кислоты состава и строения:



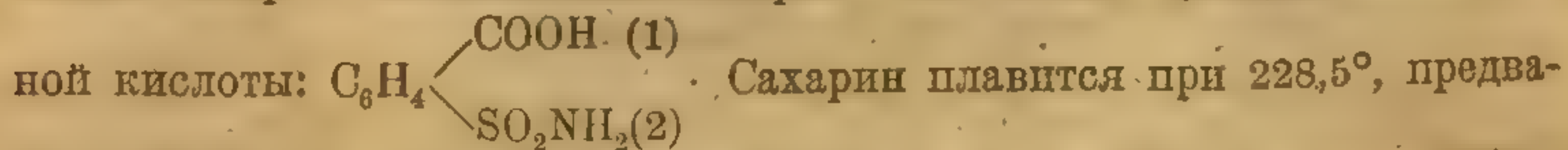
Получение:

10 гр. чистого о-толуолсульфамида,
40 гр. марганцовокислого калия,
1 литр воды,
алкоголь,
соляная кислота.

10 гр. чистого амида и 40 гр. марганцовокислого калия растворяют в литре воды; смесь нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов. Надо следить за тем, чтобы окисление шло все время в нейтральном растворе; с этой целью образующуюся во время хода реакции свободную щелочь нейтрализуют время от времени кислотой. По окончании нагревания избыток марганцовокислого калия обесцвечивают несколькими каплями алкоголя (или формальдегидом) и отфильтровывают жидкость от выделившегося гидрата перекиси марганца. Фильтрат, заключающий калиевую соль о-сульфамидобензойной кислоты, выпаривают приблизительно до 200 куб. см. и по охлаждении подкисляют соляной кислотой. При этом выделяется не свободная о-сульфамидобензойная кислота, а о-сульфамидобензойный ангидрид или сульфенид, который перекристаллизовывают из горячей воды.

Сырой технический сахарин, содержащий п-сульфамид бензойной кислоты, можно очистить, экстрагируя его ксилолом, в котором амид п-кислоты почти нерастворим (1 ч. растворяется в 2198 ч. горячего ксилола); сульфенид же легко в нем растворяется (1 ч. растворяется в 60 ч. горячего ксилола).

Свойства: Чистый сахарин представляет белые кристаллы или белый кристаллический, не имеющий запаха, порошок. Он растворяется при обыкновенной температуре в 400 ч. воды и дает слабокислую реакцию; растворимость в кипящей воде 1:30, в алкоголе 1:30 и в эфире 1:100. Сахарин в 500 раз более сладок, чем тростниковый сахар. С основаниями сахарин дает соли о-сульфамидобензойной кислоты:



рительно размягчаясь при 219° ; сублимированный сульфенид обнаруживает те же свойства при плавлении.

Реакции на сахарин: 1) Небольшое количество сахарина растворяют в 25—30% растворе едкого кали и прибавляют брома до появления желтого окрашивания; при этом медленно выделяется желтая масса, представляющая бромозамещенный продукт; 2) при нагревании сахарина с небольшим количеством резорцина и несколькими каплями крепкой серной кислоты появляется желто-красное окрашивание, переходящее в темно-зеленое. По охлаждении смесь

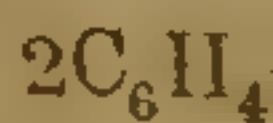
растворяют в
реакции; при
по Бернштей
сахарина).

Испыт
запах. Раст
даже при на
еще обладат
давать осадк
зловый цве
кислот). Гла

инобензойн

В сахарине
дятся только
п-кислота и

Коли
в прода
шенного са
серной кис
при постоя
имеет цел
следующем



в то врем

не измен
капля см
обладат
разб
чист
выде
ляет
сового с

1) П
лота, нахо
оресценни

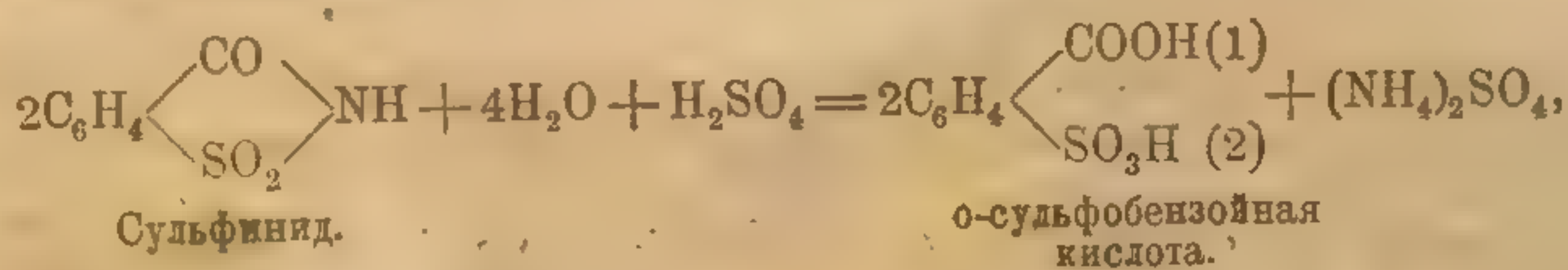
растворяют в воде и прибавляют раствор едкого натра до щелочной реакции; при этом появляется интенсивно зеленая флуоресценция¹⁾ (по Бернштейну Ber. 21,3396 реакция эта заметна уже с 0,0019 гр. сахарина).

Испытание: Сахарин должен быть совершенно белым, без запаха. Раствор сахарина в 50 ч. серной кислоты не должен буреть даже при нагревании. Разбавленный раствор его (1:100000) должен еще обладать сладким вкусом. Горячий водный раствор не должен давать осадка с хлорным железом и не должен окрашиваться в фиолетовый цвет (испытание на присутствие бензойной и салициловой кислот). Главную примесь продажного сахарина составляет п-сульфа-

минобензойная кислота: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COOH (1)} \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \text{ (4)} \end{matrix}$, плавящаяся при 280—283°.

В сахарине в 500 раз более сладком, чем тростниковый сахар, находятся только следы этой кислоты; в сахарине в 300 раз более сладком п-кислота находится в количестве 30 процентов и более.

Количественное определение чистого сульфенида в продажном сахарине: по методу R. Hefelmann'a 10 гр. высушенного сахарина нагревают в колбе с 100 куб. см. 70—73%-ной серной кисл. Колбу ставят в кипящую водяную баню и нагревают ее при постоянном перемешивании в течение 3—4 часов. Операция эта имеет целью перевести сульфенид в о-сульфобензойную кислоту по следующему уравнению:



в то время как п-сульфаминобензойная кислота: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COOH (1)} \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \text{ (4)} \end{matrix}$

не изменяется. Нагревание на водяной бане прекращают, когда капля смеси при сильном разбавлении с водой не будет больше обладать сладким вкусом. Тогда все содержимое колбы охлаждают, разбавляют равным объемом воды и оставляют стоять. Химически чистый сахарин даже и при очень долгом стоянии ничего не выделяет; сахарин, содержащий п-сульфаминобензойную кисл., выделяет следную количественно в кристаллическом виде после 12-часового стояния; если же ее содержится мало, то лишь после 2—3-

¹⁾ По Hooker'у (см. Ber. 21, 3395) многие другие вещества (напр., янтарная кислота, находящаяся в вине) дают с резорцином и серной кислотой подобную же флуоресценцию.

дневного стояния. Прибавление к фильтрату ничтожной крупинки п-сульфаминобензойной кислоты ускоряет выделение.

Выделившуюся п-сульфаминобензойную кислоту собирают на асбестовом фильтре или в тигле Гуча, промывают небольшими количествами холодной воды, сушат при 100° и взвешивают. В фильтрате, содержащем о-сульфобензойную кислоту и сернокислый аммоний, количество аммиака определяется объемным путем по способу Кьельдаля¹⁾. Фильтрат разбавляют водой до 500 куб. см. и количество аммиака определяют в 50 куб. см. жидкости (— 1 гр. сахара), перегоняя ее с магнезным молоком, взятым в избытке. В приемник вливают 100 куб. см. 1/10 N раствора соляной кислоты; избыток соляной кислоты титруют 1/10 N раствором едкого кали, применяя в качестве индикатора раствор лакмуса. Каждый куб. см. 1/10 N раствора соляной кислоты, израсходованный на нейтрализацию аммиака, соответствует

0,0183 гр. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \end{matrix} \text{NH}$, как это видно из вышеуказанного уравнения, по которому на 2 молекулы сульфенида выделяется одна молекула сернокислого аммония, соответствующая 2 мол. соляной кисл.

Натриева соль о-сульфаминобензойной кисл.²⁾:

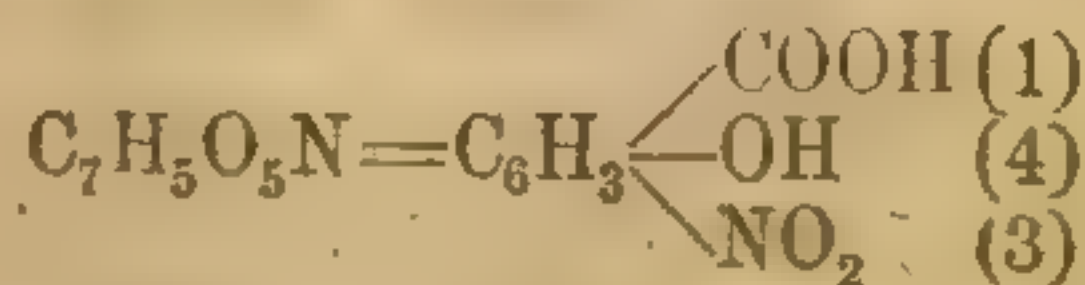


также находит применение, она известна под именем кристаллозы, легко растворима. Она в 450 раз слаще тростникового сахара.

Литература: C. Fahlberg u. Jra Remsen: Ber. 12, 469, C. Fahlberg u. R. List: Ber. 21, 244; D. R. P. 35211, Winther, I, 497; D. R. P. 87287, Winther, I, 499; см. ст. Hans'a Kreis'a: Lieb. Ann. 286, 377—378 о новом методе получения сульфенида. E. Börnstein, Ber. XXI, Bef. 448, Fres. Zeit. XXVII; 167; Ber. XLI, 3396; Ernst. Schmidt, Lehrbuch d. pharm. Chemie. стр. 1156.

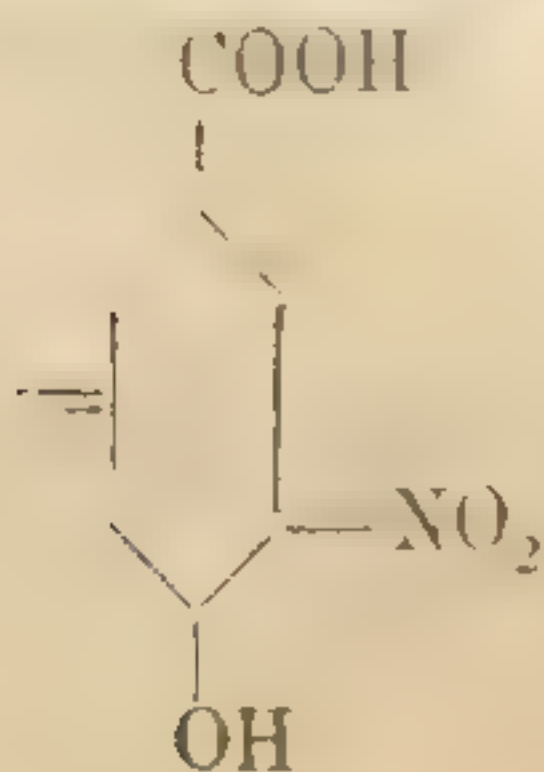
31. „Новый“ ортоформ:

а) м-нитро-п-оксибензойная кислота:



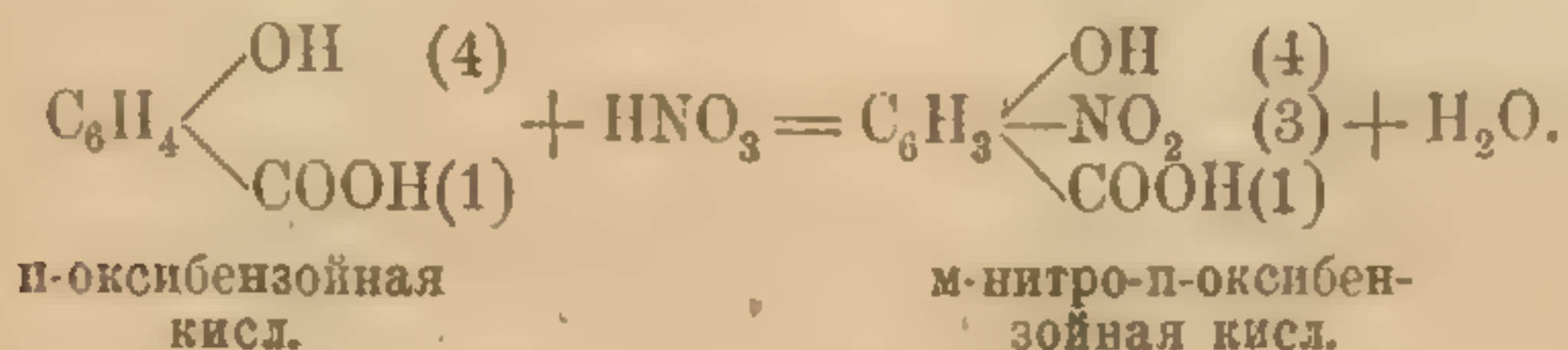
¹⁾ См. Die Methoden der organischen Chemie von Weyl, I том, ч. общая, стр. 40.

²⁾ Натриевая соль готовится нейтрализацией сахара крепким раствором углекислого натрия, выпариванием до суха и кристаллизацией из небольшого количества воды.



3-нитро-4-оксибензол-1-карбоновая кислота.

Химический процесс:



Получение:

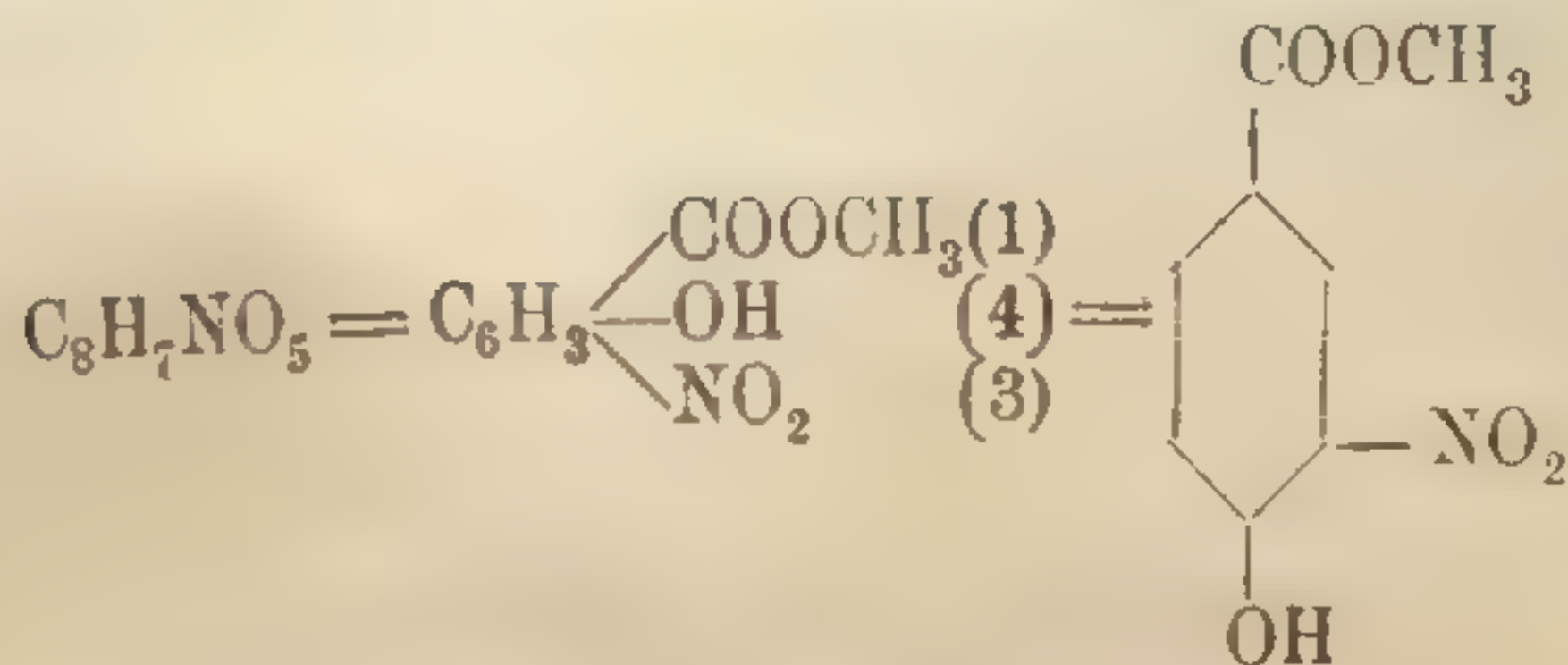
- 1 ч. п-оксибензойной кисл.,
- 1 объем азотной кисл. уд. в. 1,4,
- 6 объемов воды.

1 часть п-оксибензойной кислоты растворяют в смеси 1 объема азотной кисл. уд. в. 1,4 и 6 объемов воды. Массу, слегка подогретую, оставляют стоять на некоторое время. Нагревать слишком сильно не следует: при этом может выделиться углекислота и на место карбоксильной группы может стать нитрогруппа, таким образом получится 1, 2, 4-динитрофенол. К смеси прибавляют воды; выделившаяся масса перекристаллизовывается из горячей воды. Для получения чистого белого препарата раствор при перекристаллизации следует кипятить с животным углем.

Свойства: м-нитро-п-оксибензойная кислота представляет желтовато-белые иглы с т. пл. 185°. С хлорным железом кислота эта не дает окрашивания. Бариевая соль кристаллизуется с 4 молекулами воды в виде желтых листочков. Дипольдер (Ber. 29, 1757) рекомендует очищать м-нитро-п-оксибензойную кислоту при помощи бариевой соли, получаемой им из аммонийной соли обменным разложением.

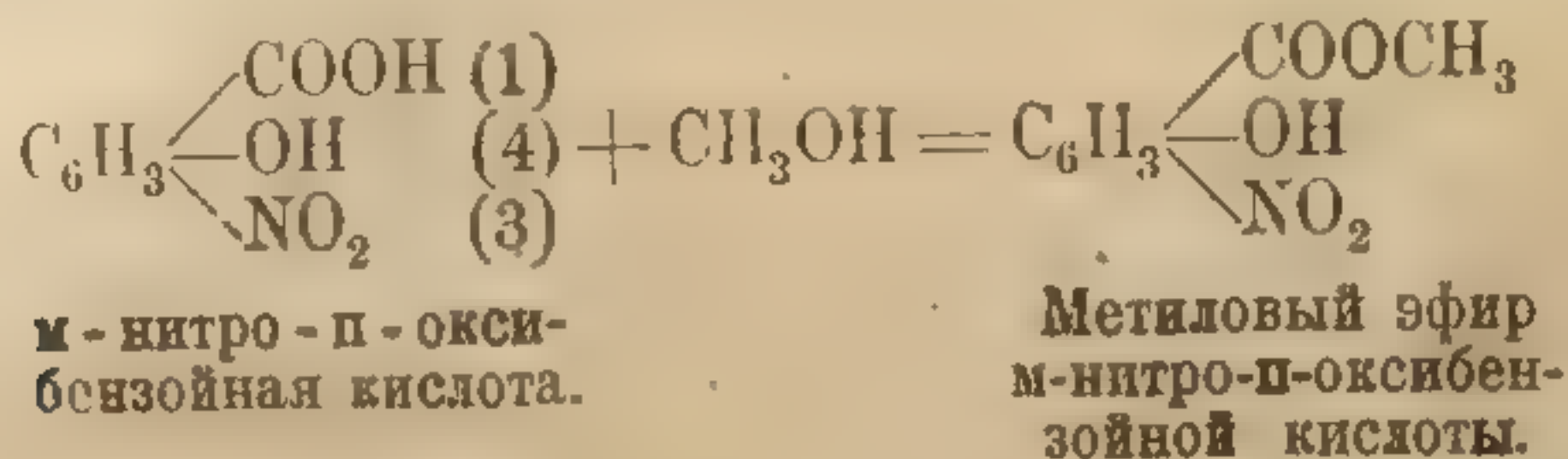
Литература: Barth: Journ. prakt. Chem. 100, стр. 368; Peter Griess: Ber. 20, стр. 408; Diepolder: Ber. 29, 1757.

b) Метилловый эфир м-нитро-п-оксибензойной кислоты:



Метилловый эфир 3-нитро-4-оксибензол-1-карбоновой кислоты.

Химический процесс:



Получение:

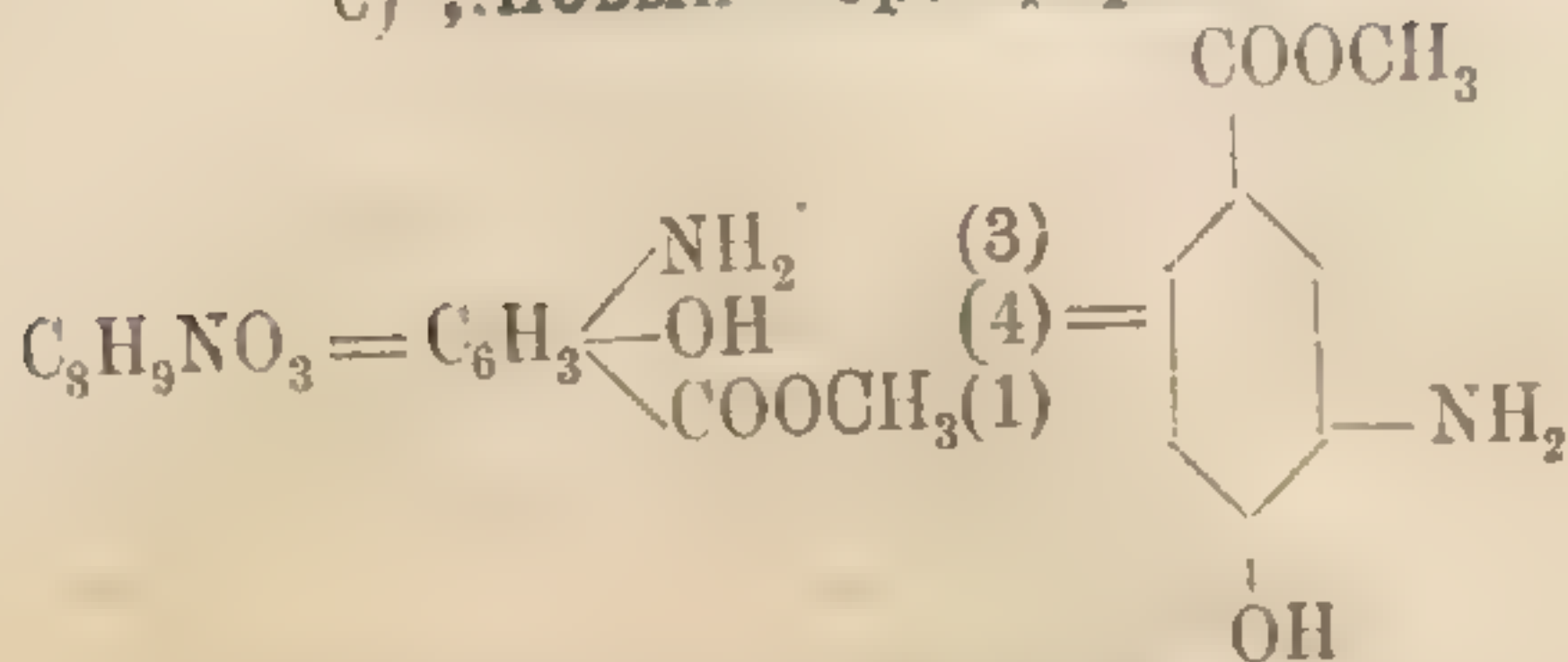
- 1 ч. м-нитро-п-оксибензойной кисл.,
- $\frac{1}{3}$ ч. конц. серной кисл.,
- 10 ч. метилового алкоголя,
- бензол,
- животный уголь.

Смесь одной части м-нитро-п-оксибензойной кисл., $\frac{1}{3}$ части конц. серной кисл. и 10 ч. метилового алкоголя кипятят в течение 8 час. на водяной бане. Избыток метилового алкоголя отгоняют на водяной бане; остаток извлекают бензолом; бензольную вытяжку кипятят с животным углем, фильтруют; бензол отгоняют на водяной бане и выделившийся метилловый эфир м-нитро-п-оксибензойной кисл. перекристаллизовывают из разбавленного спирта.

Свойства: Чистый эфир плавится при 75—76°. Соединение это легко растворимо во всех обычных растворителях; только в лигроине как в холодном, так и в горячем, оно плохо растворимо. Из разбавленного спирта эфир кристаллизуется в виде желтых игл.

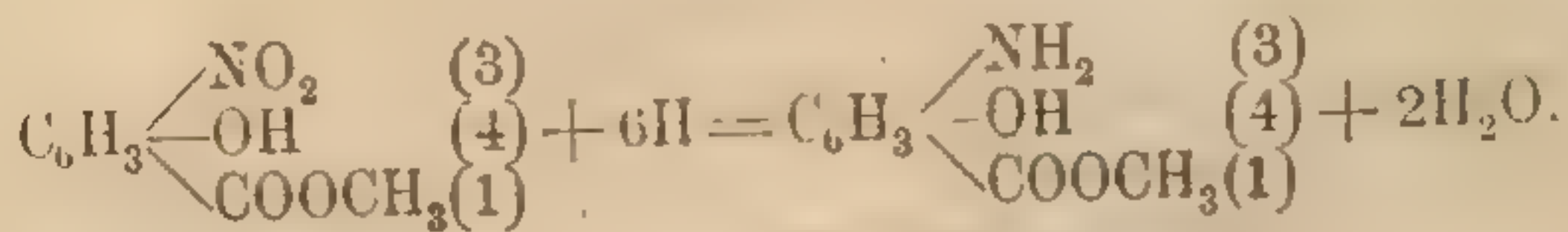
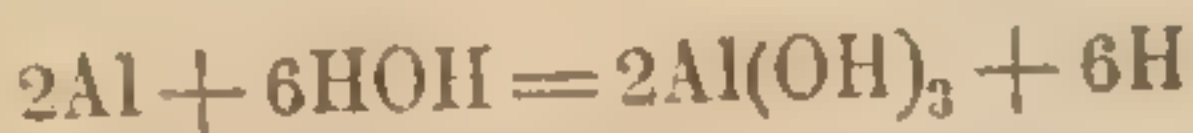
Литература: Alfred Einhorn: Lieb. Ann. 311, стр. 44; K. Auwers u. H. Röhrig: Ber. 30, стр. 991.

с) „Новый“ ортоформ:



Метилловый эфир м-амидо-п-оксибензойной кисл.; метилловый эфир 3-амидо-4-оксибензол-1-карбоновой кислоты. Methylium aminooxy-benzoicum.

Химический процесс:



Метилловый эфир м-нитро-п-оксибензойной кислоты.

Метилловый эфир м-амидо-п-оксибензойной кислоты.

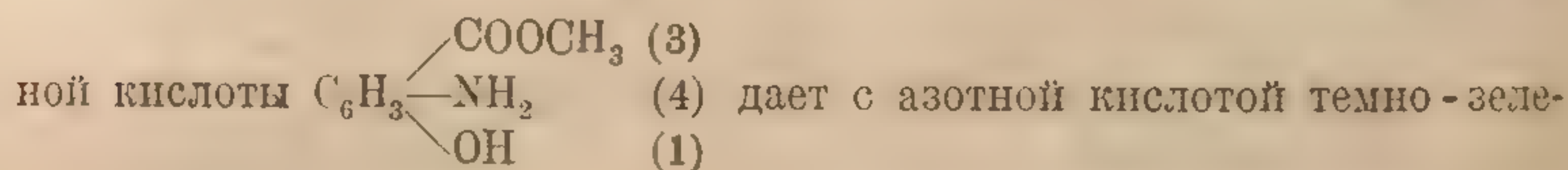
Получение:

- 1 ч. метилового эфира м-нитро-п-оксибензойной кислоты,
- 10 ч. алкоголя,
- 3 ч. воды,
- 0,5 ч. амальгамы алюминия,
- разбавленная соляная кислота,
- углекислый аммоний.

К раствору 1 ч. метилового эфира м-нитро-п-оксибензойной кислоты в 10 ч. обыкновенного спирта и 3 частях воды прибавляют 0,5 части амальгамы алюминия. Когда бурная реакция окончится, смесь нагревают на водяной бане до тех пор, пока взятая из жидкости проба при выпаривании не будет давать остатка, сполна растворимого в сильно разбавленной соляной кислоте. Тогда жидкость отфильтровывают от выделившегося гидрата окиси алюминия; полученный на фильтре остаток несколько раз вываривают алкоголем; полученные фильтраты соединяются с первоначальным и все вместе выпаривают до тех пор, пока остаток при охлаждении не будет сполна затвердевать. К полученному сырому продукту, представляющему желтовато-белую массу, прибавляют сильно разбавленную соляную кислоты; при этом почти все переходит в раствор. Жидкость фильтруют, к фильтрату прибавляют углекислого аммония, при чем выпадает метилловый эфир м-амидо-п-оксибензойной кислоты; последний перекристаллизовывают из горячего хлороформа.

Свойства: Метилловый эфир м-амидо-п-оксибензойной кислоты получается в двух модификациях: одна из них плавится при 110—111° (по Ауверсу и Реригу); другая—при 142° (по Эйнгорну). Обе модификации представляют полиморфные формы, так как модификация с т. пл. 110—111° после первого плавления снова застывает и затем плавится уже при 142°. Из бензола, хлороформа или ледяной уксусной кислоты эфир выделяется большею частью в виде блестящих игл с т. пл. 142°. Он легко растворим в горячей воде, эфире (1:50), алкоголе (1:5), труднее растворяется в бензоле и лигроине. Хлористоводородная соль эфира легко растворима в воде, но трудно растворима в соляной кислоте. Соль эта кристаллизуется из алкоголя в виде белых игл, плавящихся с разложением при 225°. Водный раствор имеет кислую реакцию и окрашивается от хлорного железа в красный цвет.

Реакции на «новый» ортоформ: 1) при прибавлении к водному раствору «нового» ортоформа раствора хлорного железа получается зеленое окрашивание и выделяется грязновато-зеленый осадок; 2) при прибавлении к «новому» ортоформу крепкой азотной кислоты получается ярко-красный раствор, окраска эта при разбавлении водой исчезает. Ортоформ: метилловый эфир п-амидо-м-оксибензой-



ный раствор.

Испытание на посторонние примеси: 1) взбалтывают 1 гр. «нового» ортоформа с 10 куб. см. воды, фильтруют, фильтрат подкисляют азотной кислотой и прибавляют азотнокислого серебра; от прибавления последнего фильтрат не должен изменяться;

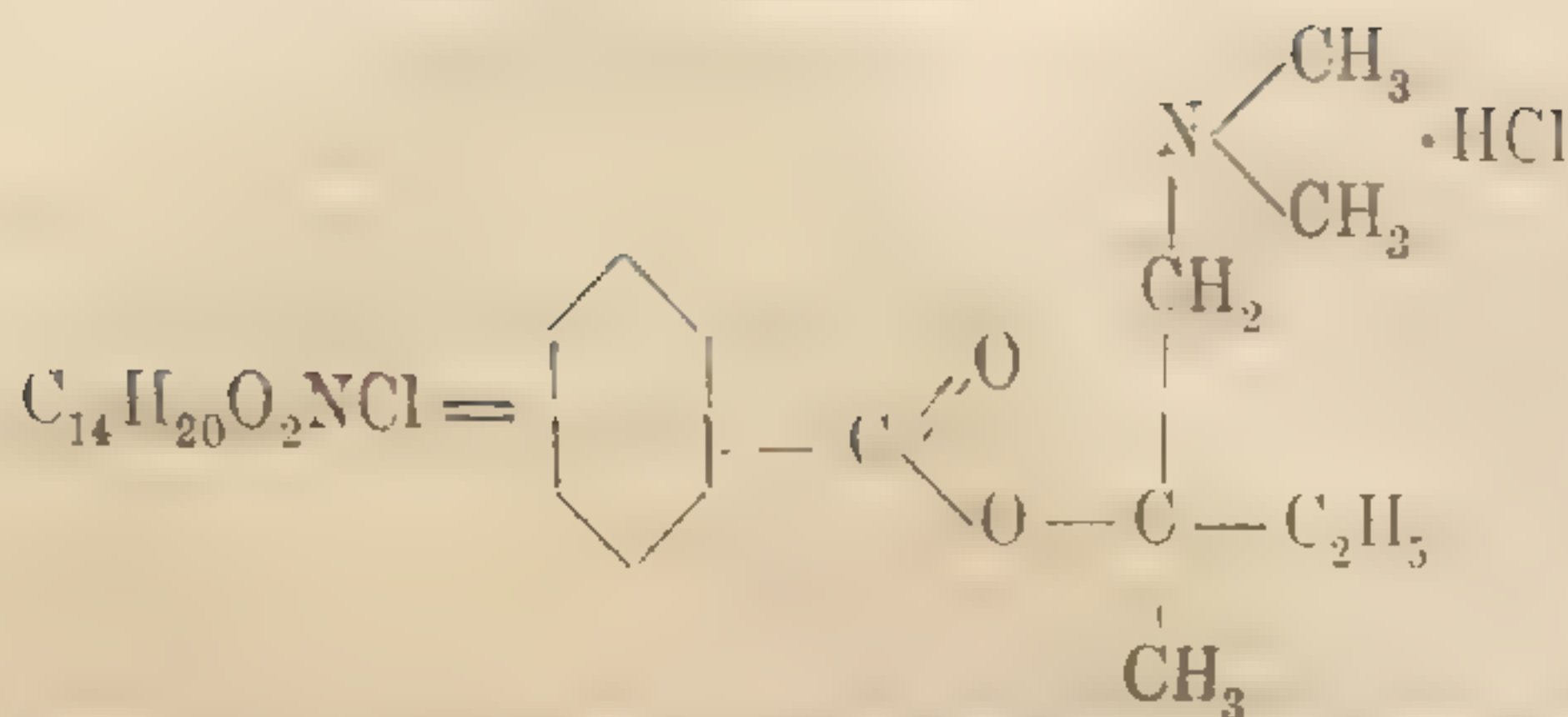
2) 1 гр. вещества растворяют в 10 куб. см. воды, подкисленной соляной кислотой; от прибавления сероводородной воды раствор не должен изменяться;

3) 0,5 гр. вещества растворяют в 5 куб. см. воды, подкисленной соляной кислотой, к раствору прибавляют 3 куб. см. полухлористого олова (SnCl_2), смесь оставляют стоять на час, после чего не должно появляться темного окрашивания.

«Новый» ортоформ должен представлять бесцветный или слабо-темный кристаллический порошок, не имеющий запаха и плавящийся при 141—143°. Раствор его в винном спирте должен быть прозрачным, бесцветным и должен иметь нейтральную реакцию.

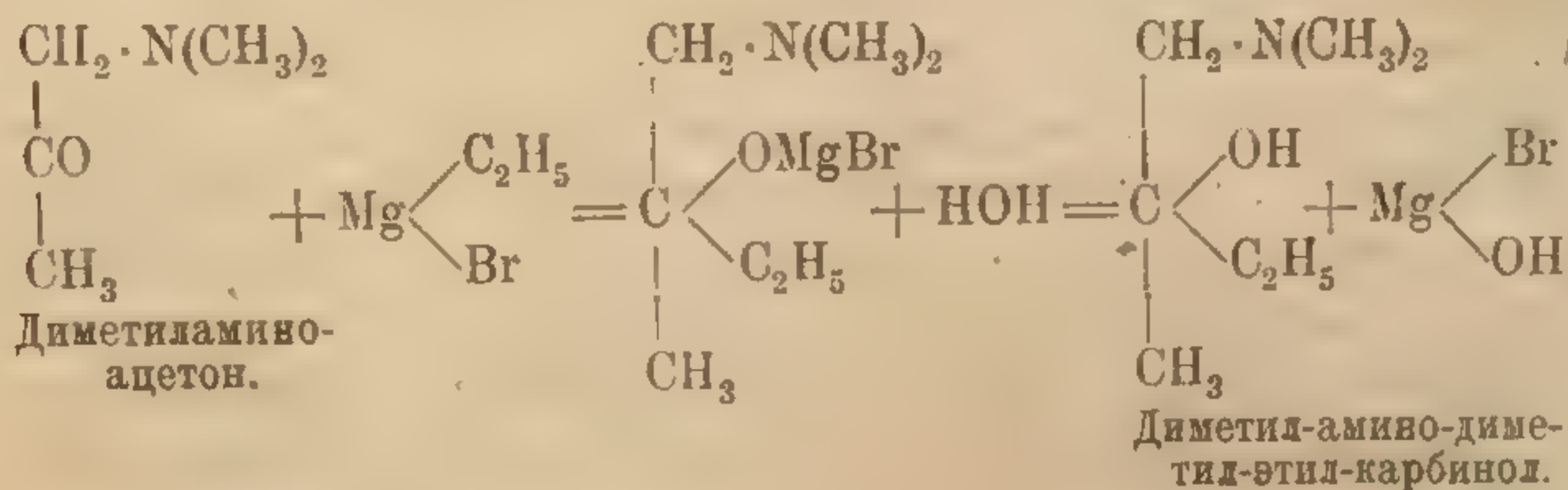
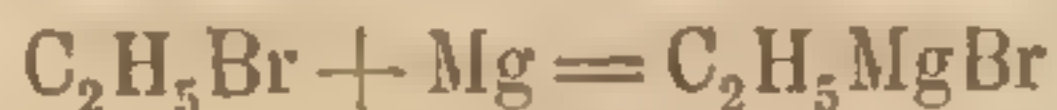
Литература: A. Einhorn: Lieb. Ann. 311, 46; Lieb. Ann. 325, 305; K. Auwers u. U. Röhrig: Ber. 30, 991; D. R. P. 97333; A. Winther, т. I, стр. 589; Münchener Med. Wochenschrift, 1897 г., № 34; Pharmacopea Helvetica, стр. 272.

32. Стоваин:



Хлористоводородная соль бензойного эфира диметил-амино-диметил-этил-карбинола; хлористоводородная соль бензойного эфира α-диметил-амидо-β-окси-β-метилбутана; во Франции более употребительно название хлоргидрата α-β-амилеина; benzoylaethyl-dimethylaminopropanolum hydrochloricum.

I. Химический процесс при получении диметил-амино-диметил-этил-карбинола:



Получение:

- 24 гр. магния,
- 180 » бромистого этила,
- 300 » абсолютного эфира,
- 100 » диметиламиноацетона,
- толченный лед,
- азотная кислота,
- конц. раствор едкого натра.

Круглодонную колбу¹⁾, емкостью в 2 литра, соединяют при помощи форштосса с обратным холодильником²⁾ и капельной воронкой. В колбу вносят 24 гр. магния в виде стружек, вливают 300 гр. абсолютного эфира³⁾, и затем из капельной воронки осторожно приливают 180 гр. сухого бромистого этила так, чтобы реакция не принимала слишком бурного характера⁴⁾. Если смесь сильно закипит, то ее надо

¹⁾ Вся посуда должна быть абсолютно сухая.

²⁾ Конец холодильника соединяют с хлоркальциевой трубкой.

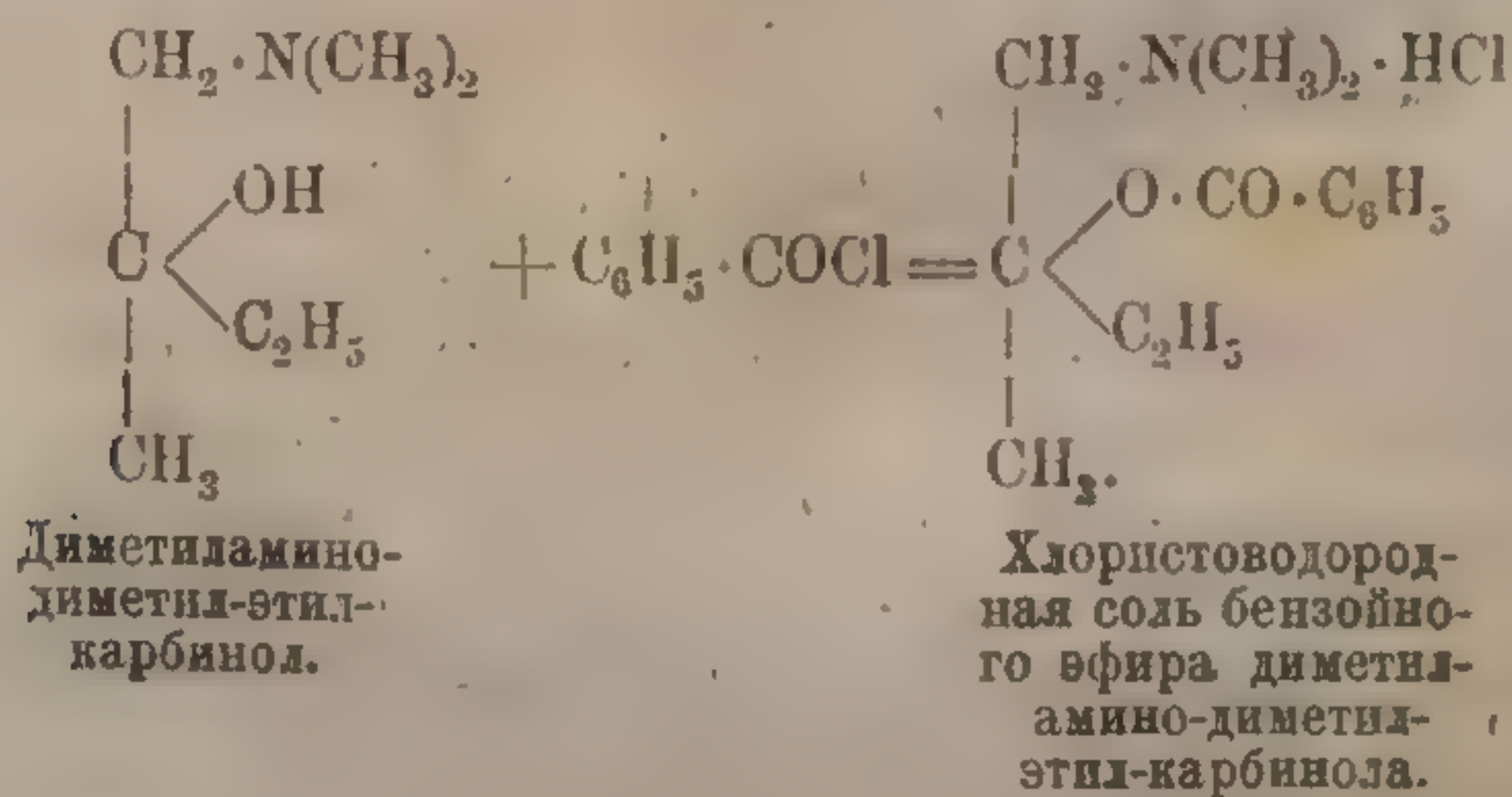
³⁾ Получение его см. стр. 149.

⁴⁾ Иногда реакцию приходится вызвать прибавлением к смеси небольшой крупицы иода или осторожным нагреванием на водяной бане.

немедленно охладить, погружая колбу в ледяную воду. После того, как влито все количество бромистого этила, смесь нагревают на водяной бане так, чтобы она слабо кипела до тех пор, пока весь магний не растворится. После этого колбу опять охлаждают в ледяной воде и к охлаждаемой жидкости осторожно из той же капельной воронки медленно приливают 100 гр. диметиламиноацетона¹⁾ (на что требуется около 3-х часов времени). Реакция идет очень энергично; при этом выделяется белый порошок, эфир же сильно кипит. Затем смесь оставляют спокойно стоять 12 часов, после чего ее разлагают, прибавив к ней толченого льда и азотной кислоты до слабо кислой реакции. Отделив в делительной воронке водный раствор от эфира, его выпаривают в вакууме. К оставшейся массе приливают при охлаждении концентрированный раствор едкого натра и выделившееся свободное основание (амино-алкоголь) извлекают эфиром. Эфирную вытяжку сушат безводным сернокислым натрием; эфир отгоняют на водяной бане, остаток же перегоняют в вакууме. При 23 мм. давления диметил-амино-диметил-этил-карбинол перегоняется при 57°. При нормальном давлении он кипит при 140°.

Свойства: Диметил-амино-диметил-этил-карбинол представляет легко подвижную, почти бесцветную жидкость, легко растворимую в воде (в холодной воде легче, чем в горячей) и в других растворителях. За исключением щавелевокислой большинство ее других солей плохо кристаллизуются. Хлороплатинат легко растворим в воде и в спирте; хлораурат кристаллизуется в виде листочков, легко разлагающихся и мало растворимых в воде.

II. Химический процесс при получении хлористоводородной соли бензойного эфира диметил-амино-диметил-этил-карбинола (стоваина):



¹⁾ Т. к. 132°; получение его см. стр. 105.

Получение:

100 гр. диметил-амино-диметил-этил-карбинола,
200 » хлористого бензоила,
200 » бензола,
абсолютный спирт.

К раствору 200 гр. хлористого бензоила в 200 гр. бензола приливают 100 гр. диметил-амино-диметил-этил-карбинола; реакция идет с саморазогреванием, при чем жидкость быстро затвердевает, образуя кристаллическую массу. Ее отсасывают, промывают несколько раз бензолом и перекристаллизовывают из абсолютного спирта.

Свойства: Хлористоводородная соль бензойного эфира диметил-амино-диметил-этил-карбинола (стованин) представляет маленькие, блестящие кристаллические листочки т. пл. 175° . Она очень легко растворяется в воде и водный раствор с лакмусовой бумагой дает слабо кислую, с конго—нейтральную реакцию. Растворы стованина не претерпевают разложения при нагревании до 120° . При обыкновенной температуре 1 ч стованина растворяется в 5 ч. метилового спирта, в 50 ч. хлороформа, в 70 ч. абсолютного спирта и в 80 ч. уксусного эфира, почти совсем не растворяется ни в ацетоне, ни в серном эфире.

Свободное основание ¹⁾ представляет жидкость и кипит, не разлагаясь при 140° при 25 мм. давления.

Реакции на стованин: 1) К 0,05 гр. стованина прибавляют 1 куб. см. смеси равных частей соляной и азотной кислот; после осторожного выпаривания всей этой массы на водяной бане остается бесцветный, остро пахнущий сироп; к нему прибавляют 1 куб. см. спиртового раствора едкого кали и всю эту смесь опять осторожно выпаривают на водяной бане, при этом появляется фруктовый запах ²⁾; после того, как весь спирт испарился, прибавляют небольшое количество воды, тогда выделяются капли масла. Реакция эта очень характерна для стованина.

2) Д 1 гр. стованина приливают 1 куб. см. конц. серной кисл. и смесь нагревают при 100° в течение 5 минут; после осторожного прибавления 2 куб. см. воды появляется запах бензойного эфира; по охлаждении выделяются в большом количестве кристаллы, исчезающие при прибавлении 2 куб. см. винного спирта.

Обыкновенные реактивы на алкалоиды дают осадки с 1% водными растворами стованина. По указаниям Церника ³⁾, многие реакции на кокаин не тождественны с аналогичными реакциями на стованин ⁴⁾, как это видно из следующей таблицы:

¹⁾ Оно получается при прибавлении к водному раствору стованина щелочи и экстрагировании выделившегося основания эфиром.

²⁾ При той же реакции с кокаином получится запах этилового эфира бензойной кислоты.

³⁾ См. Apotheker Zeitung 1905 г., № 19, стр. 174.

⁴⁾ См. Vierteljahresschrift für prakt. Pharmazie, 1904 г., стр. 312.

	К О К А И Н.	С Т О В А И Н.
1. По прибавлении к 1 куб. см. 1%-го водного раствора кокаина или стоваина 10 капель:		
а) Раствора хлорной ртути (HgCl_2).	Дает вначале белую муть, затем белый осадок.	Дает вначале белую муть; спустя короткое время жидкость делается прозрачной и на дне сосуда выделяются маслянистые капли.
б) Раствора иода в иодистом калии.	Дает вначале желтовато-коричневую муть, затем замечается выделение краснокоричневой смолистой массы.	Дает вначале красно-коричневую муть, затем выделяются черно-коричневые, тягучие, маслянистые капли.
в) Раствора едкого кали.	Дает вначале муть, потом выделяются кристаллы.	Дает вначале муть, потом выделяются маслянистые капли.
2. При нагревании 0,05 гр. вещества (кокаина или стоваина) с 1 куб. см. алкогольного едкого кали.	Дает вполне определенный запах этилового эфира бензойной кислоты.	Не дает никакого запаха.
3. При прибавлении к раствору 0,1 гр. вещества (кокаина или стоваина) в 5 куб. см. воды 5 капель раствора марганцовокислого калия (1:99).	Появляется фиолетовый кристаллический осадок; жидкость и после $\frac{3}{4}$ -часового стояния все еще бывает окрашена в фиолетовый цвет.	Жидкость остается светлой; после $\frac{3}{4}$ -часового стояния она вполне обесцвечивается и выделяется перекись марганца.
4. При прибавлении к 5 куб. см. 1%-ного водного раствора (кокаина или стоваина) 5 капель раствора хромовой кислоты.	При прибавлении каждой капли получается темный осадок, который при взбалтывании смеси переходит в раствор, но по прибавлении 1 куб. см. соляной кисл. вновь выделяется.	По прибавлении капель хромовой кислоты появляется осадок, исчезающий при взбалтывании смеси и не появляющийся после прибавления 1 куб. см. соляной кислоты.

Следующие реакции являются общими для кокаина и стоваина:

1. При нагревании с крепкой серной кислотой отщепляется бензоильная группа.

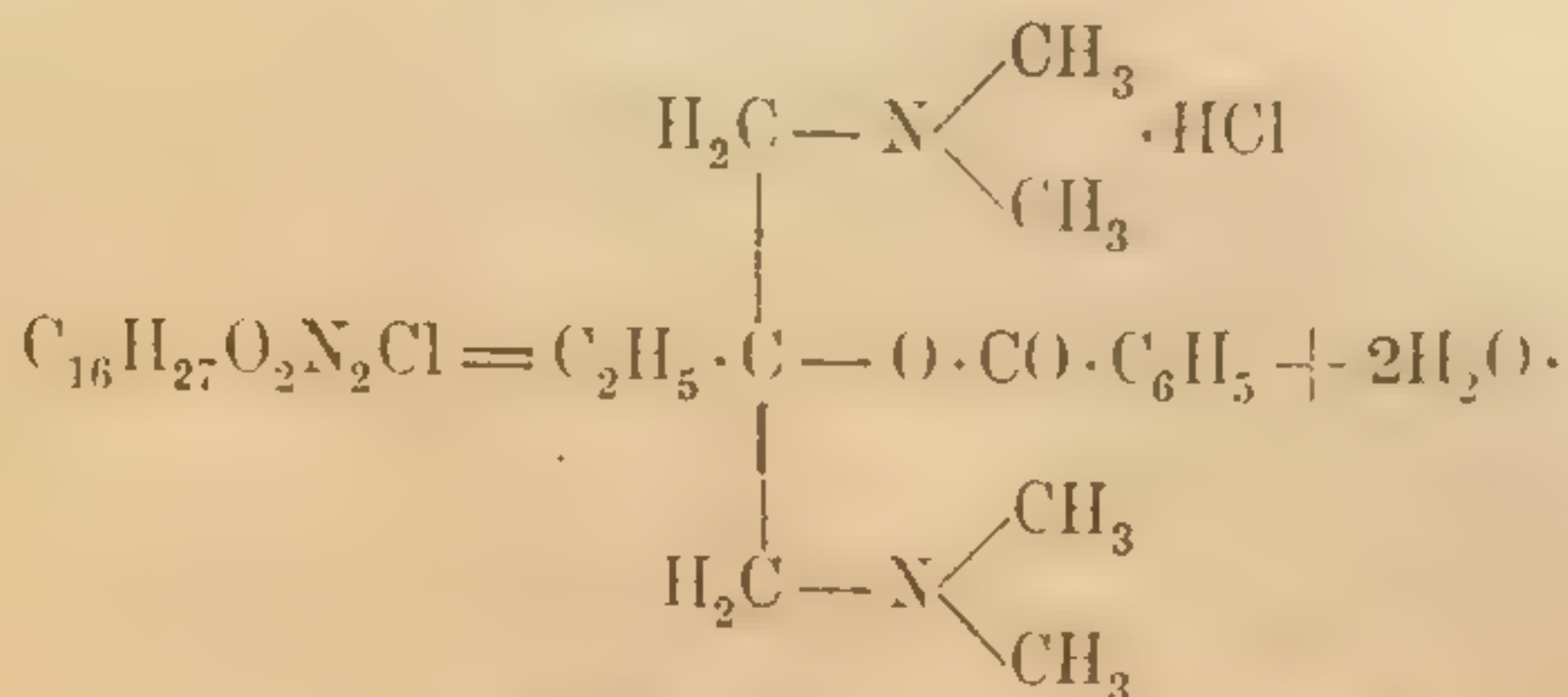
2. Серная кисл. (на холоду), азотная кислота и реактив Фреда и Эрдманна растворяют стоваин, не окрашиваясь при этом.

Смесь равных частей стоваина и каломели медленно окрашивается в черный цвет после прибавления разбавленного винного спирта.

Испытание: Чистота стоваина узнается по т. пл., по его растворимости¹⁾ и по содержанию хлора, которое должно равняться приблизительно около 13,04%.

Дополнение:

Алипин:



Основная хлористоводородная соль бензойного эфира тетраметил-диамино-этил-диметил-карбинола.

Алипин, полученный Е. Импенсом и Фрицом Гофманом, по своему химическому строению и анестезирующим свойствам близко стоит к стоваину. Он представляет красиво кристаллизующееся (из ацетона) вещество т. пл. 169°. Он растворим в воде и в алкоголе. Растворы его имеют нейтральную реакцию. Алипин дает все типичные реакции на алкалоиды; он менее ядовит, чем кокаин.

Получение его см. DRP. 173631 и Cbl. 1906 г. (2) 933.

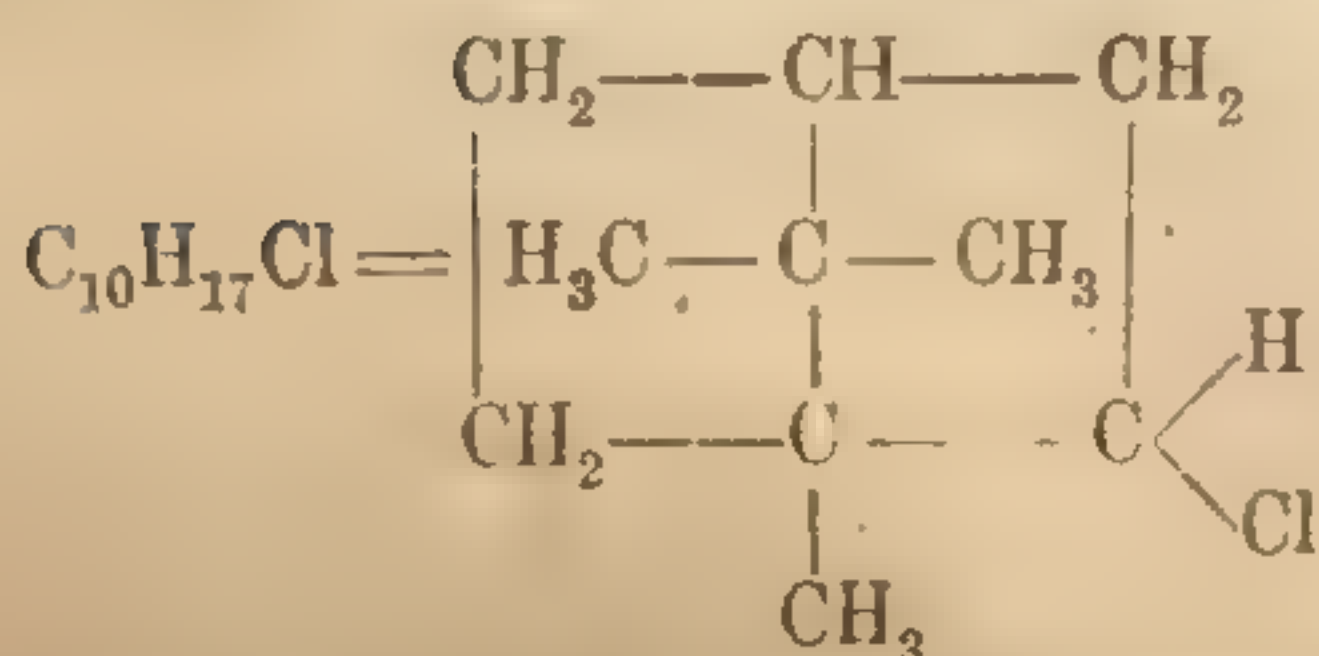
Литература: С. R. 138, 767; Cbl. 1904 (1) 1196; Cbl. 1905 (1) 1029; Apotheker Zeitung, 1905 г., № 19, стр. 174; DRP. 169787; Frl., т. VIII, стр. 1013; DRP. 169819; Frl., т. VIII, стр. 1031; DRP. 169746; Frl. т. VIII, стр. 1036; M. F. Billon, Sur un médicament nouveau: Le chlorhydrate d'amyléine (Lection faite à l'academ. de méd. 29. IV, 04); Journ. de Pharm. et de Chimie, 1904 г., т. XX, № 6; Pouchet et Chevalier, Thérap. génér., 1904, II, стр. 36; Oscar Gros: Über Narcotica und Lokalansästhetica, Ar. Pth. 62, 380—408; 64, 67—71; эти же статьи реферированы в Cbl. 1910 г., I, 1983 и 1911 г., I, 417; E. Impens, Über Lokalanästhesie, Pflügers Archiv 110, 21 — 27, Cbl. 1905 (2) 1551. — E. H. Hankin, Reaktionen auf Cocain und de visse andere Anästhetica: Cbl. 1911, I, 1161. — **О магний-органических соединениях** см. книгу Julius'a Schmidt'a: „Die Organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen; — о реакции **ориньяра** и об активировании магния см. ст. Adolf'a Bayer'a: Ber. 38, 2759; — см. ст. „Об органометаллических соединениях магния“ (о реакции Barbier'a и Grignard'a) H. Simonis'a: Weyl, Die Methoden der organischen Chemie, т. II, стр. 1014.

¹⁾ См. выше: свойства стоваина.

III. Гидроароматический ряд.

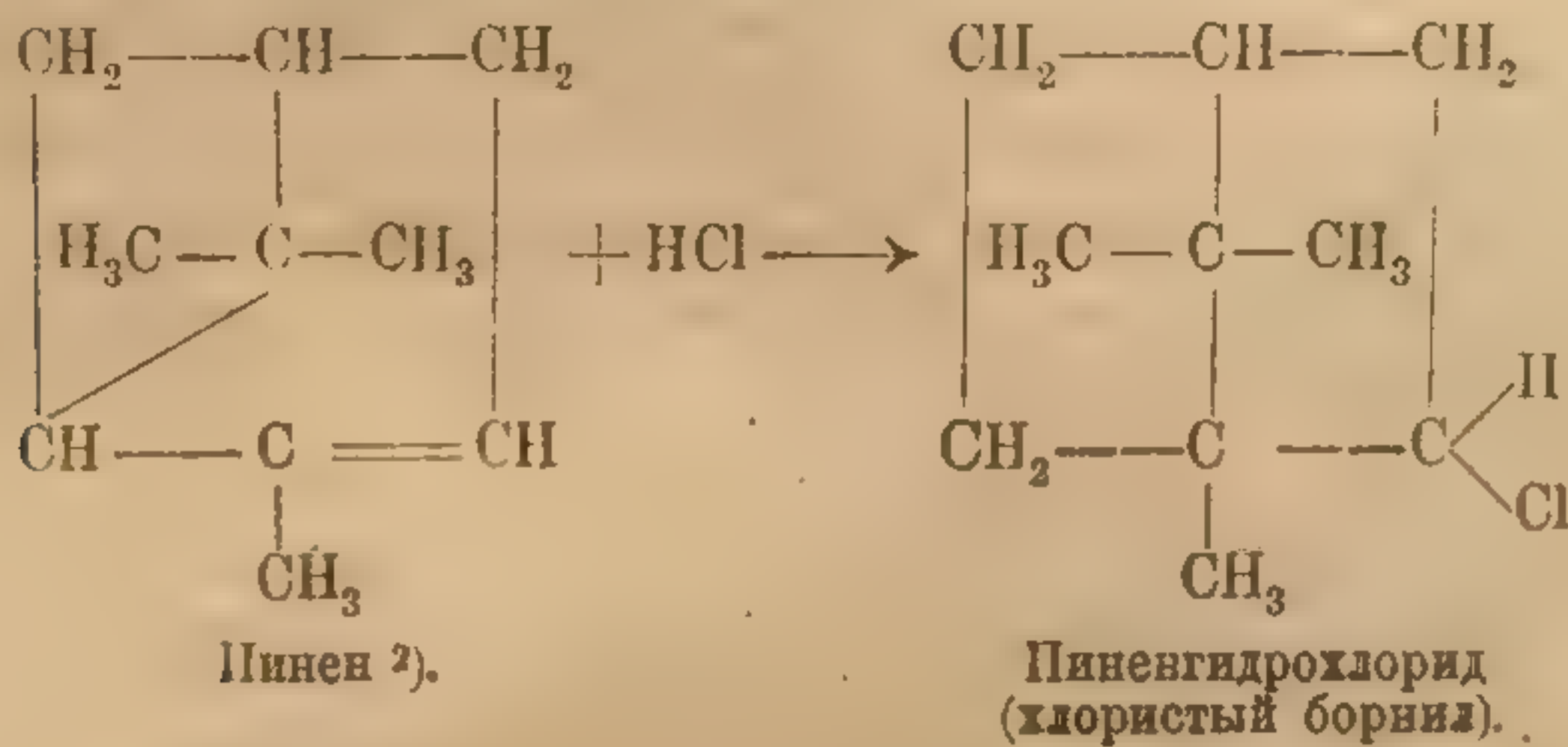
33. Камфора¹⁾.

а) Пиненгидрохлорид:



„Искусственная камфора“; хлористый борвил.

Химический процесс:



Получение:

300 гр. французского скипидара,
газообразный хлористый водород.

Исходным материалом для получения пиненгидрохлорида служит французский скипидар. 300 гр. продажного скипидара перегоняют с дефлегматором над 15 гр. металлического натрия, при чем собирают фракцию, кипящую от 156 до 161°³⁾. Очищенный, таким образом, скипидар (200 гр.) насыщают (при помешивании) совершенно сухим хлористым водородом. Эту операцию производят в колбе с пробкой, через которую проходят: 1) трубка с косо срезанным концом — для пропускания хлористого водорода; 2) мешалка; 3) термометр; 4) газоотводная трубка, соединенная с хлоркальциевой трубкой. В колбу, содержащую скипидар, пропускают при температуре 15—20°, охлаждая

¹⁾ Камфора производится на Госуд. Химико-Фарм. заводе № 8.

²⁾ По Вагнеру.

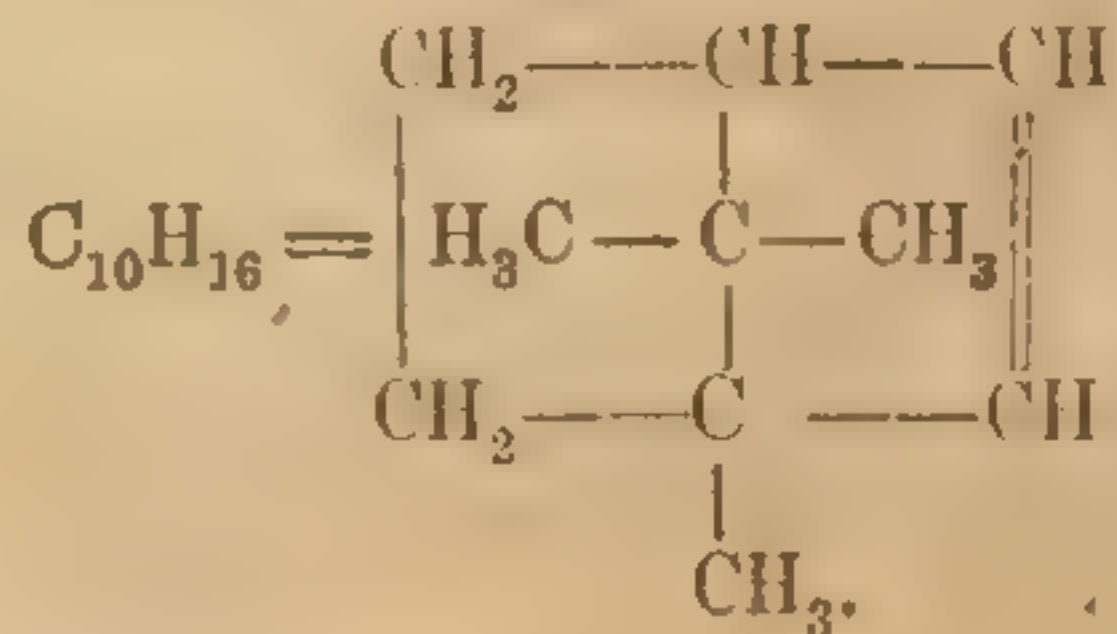
³⁾ Оставшуюся в колбе коричневую смолистую массу обрабатывают спиртом для разложения непрореагировавшего натрия.

снаружи водой, ток сухого хлористого водорода¹⁾ до тех пор, пока он не перестанет поглощаться, на что обыкновенно достаточно около 3—4 часов. Тогда колбу ставят в охлаждающую смесь и оставляют стоять в течение 2—3 часов при температуре от —10 до —15°. После этого отсасывают (фильтр из полотна) и хорошо отжимают пиненгидрохлорид, выделяющийся в количестве 120 гр. с т. пл. 108—110°. Из маточного раствора (при охлаждении) выделяется еще 20 гр. пиненгидрохлорида. Полученный сырой продукт растворяют в 60—70 куб. см. теплого спирта и охлаждают раствор до —5°; выделившийся пиненгидрохлорид отсасывают, отжимают и сушат при обыкновенной температуре. Выход 115 до 120 грамм. Продукт достаточно чист для дальнейшей переработки. В очень чистом виде пиненгидрохлорид получают перекристаллизацией из петролейного эфира; при этом он получается с т. пл. 125°; однако этот способ очистки сопряжен с большими потерями.

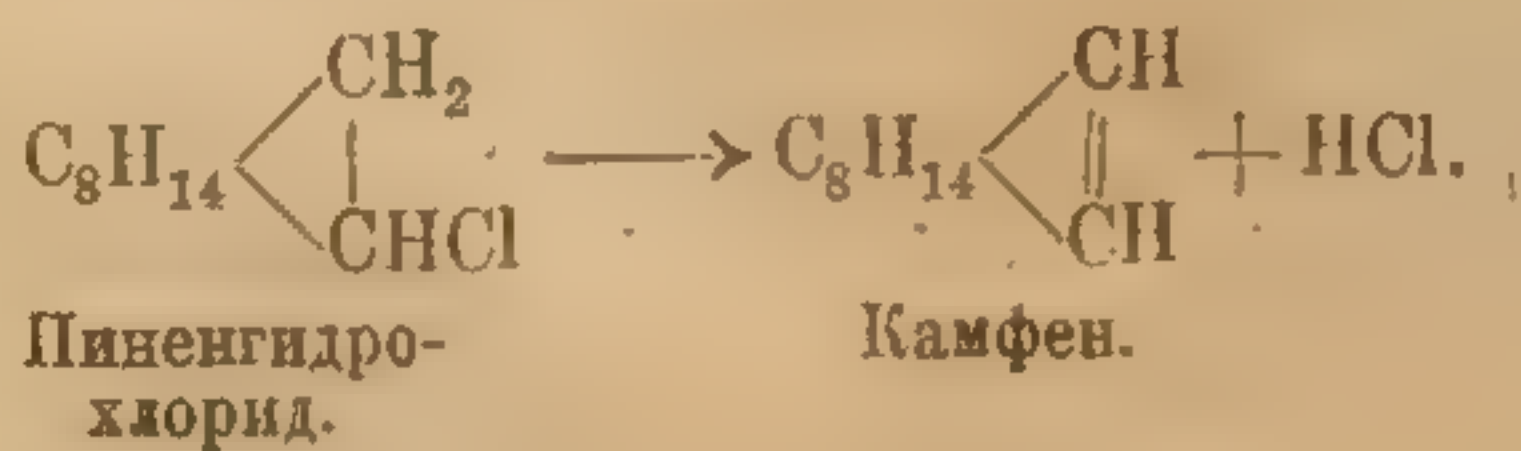
Свойства: Кристаллическая масса с запахом камфоры. Точка плавления чистого продукта 125°. Точка кипения 210°. Нерастворим в воде, легко растворяется в спирте.

Литература: Dumas: Lieb. Ann. 9, 56; Wagner и Brieskner: Ber. 32, 2302; Semmler: Ber. 33, 777, 3420.

б) Камфен:



Химический процесс:



Получение:

- 100 гр. пиненгидрохлорида,
- 190 » фенола,
- 75 » едкого кали.

Для превращения пиненгидрохлорида в камфен его подвергают обработке с веществами, отщепляющими соляную кислоту. Обыкновенно

¹⁾ Для просушки хлористый водород пропускают последовательно через две промывные склянки, наполненные крепкой серной кислотой.

венно в качестве таковых употребляются: аммиак и амины под давлением¹⁾, алкогольный раствор уксуснонатрневой соли, хинолин и пр. Хороший выход дает следующий способ²⁾:

В круглодонной колбе, емкостью в 400 куб. см., сплавляют 190 гр. фенола; затем вносят 75 гр. едкого кали, после чего смесь нагревают, пока все не растворится. Тогда в колбу вставляют пробку с термометром и отводной трубкой (воздушный холодильник) и медленно отгоняют (нагревая колбу) образующуюся при реакции воду; при этом перегоняется также небольшое количество фенола. Когда вся вода отгонится и температура поднимется до 180°, в слегка остывшую смесь вносят 100 гр. пиненгидрохлорида. Колбу соединяют с обратным холодильником и смесь кипятят (часто, взбалтывая ее) в течение 2—3 часов, после чего отгоняют образовавшийся камфен. Между 150—160° переходит почти чистый камфен, при чем, по мере повышения температуры, отгон содержит все большие количества фенола. Когда проба отгона сполна растворится в разбавленной едкой щелочи, тогда прекращают перегонку. Отгон промывают водой и разбавленным едким натром, при этом, в особенности при охлаждении снегом или льдом, начинает выделяться камфен в виде больших комьев; их отфильтровывают³⁾, промывают ледяной водой, сплавляют в небольшой колбе на водяной бане, сливают от выделившихся капель воды и высушивают хлористым кальцием, нагревая колбу на водяной бане. Высушенный камфен сливают с хлористого кальция в сухую колбу и подвергают перегонке с дефлегматором, собирая фракцию 155—160°, застывающую при охлаждении в бесцветную кристаллическую массу и плавящуюся при 42—43°. Полученный продукт не содержит хлора; остаток от перегонки заключает в себе небольшое количество пиненгидрохлорида. Выход 55—60 гр.

Свойства: Кристаллическая масса с запахом скинндара и камфоры. Точка плавления чистого препарата 53—54°. Точки кипения 159°. При пропускании HCl в спиртовой раствор камфена образуется камфенгидрохлорид с т. пл. 157—158°.

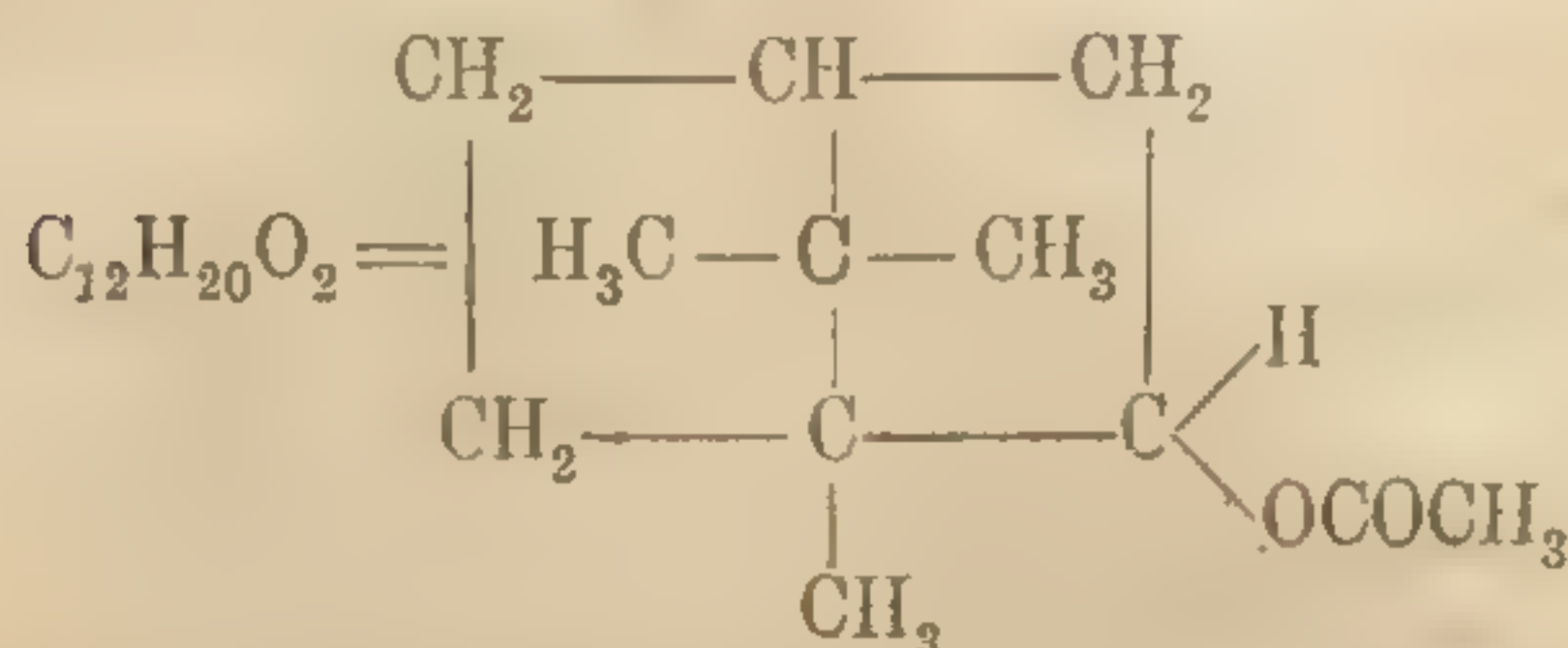
Литература: Reichler: Ber. 29, 696; Mojcho, Zenkowsky: Lieb. An. 340, 17; Hesse: Ber. 39, 1128.

¹⁾ См. немецкий патент 149791.

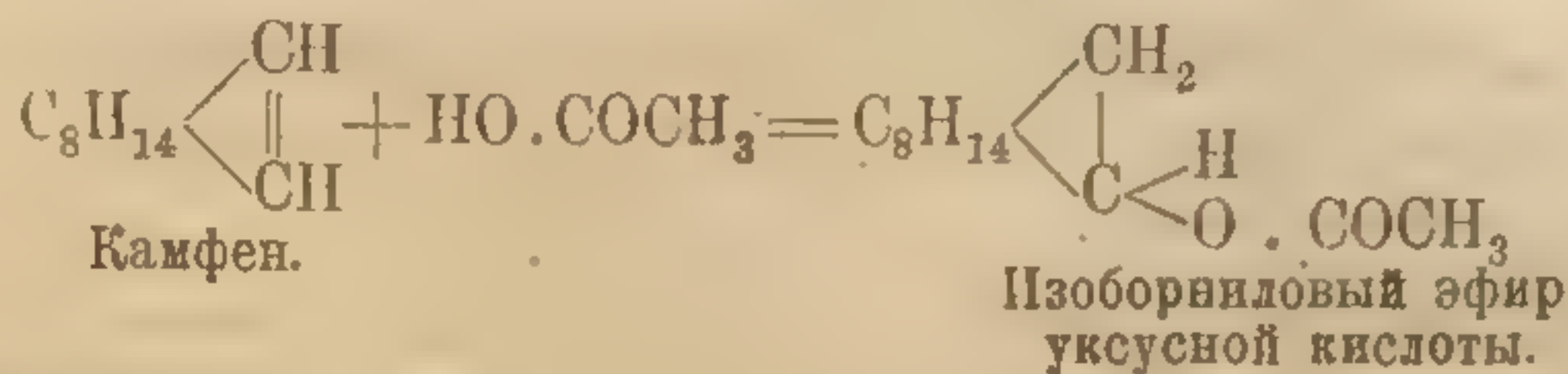
²⁾ См. Ber. 29, 696 и Fr. Ullman: Organisch-chemisches Praktikum Leipzig, 1908 г., стр. 232.

³⁾ Фильтр из полотна.

с) Изоборниловый эфир уксусной кислоты:



Химический процесс:



Получение:

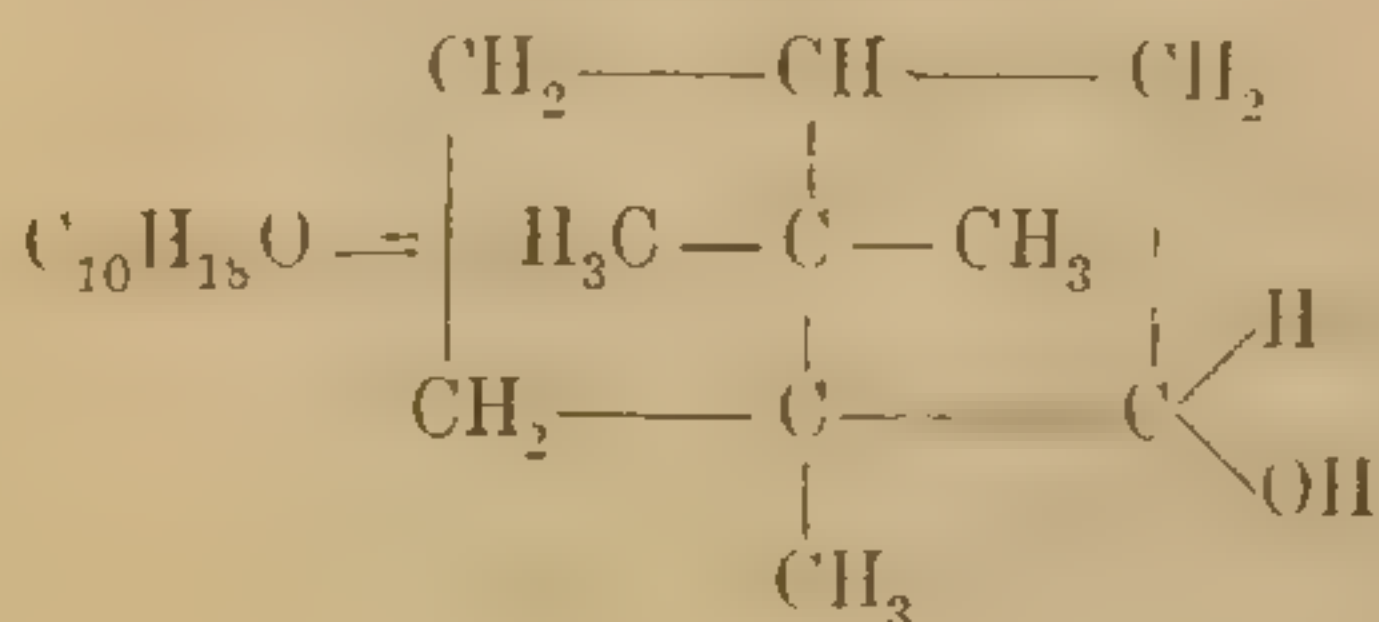
- 50 гр. камфена,
- 125 » ледяной уксусной кислоты,
- 2,5 » крепкой серной кислоты,
- 2,5 » воды.

К раствору 50 гр. камфена в 125 гр. ледяной уксусной кислоты приливают 2,5 гр. крепкой серной кислоты и 2,5 гр. воды. Смесь нагревают на водяной бане в течение 2—3 часов при 50—60°, при этом ее время от времени взбалтывают. Происходящее вначале расщепление постепенно исчезает. По окончании нагревания к слабо окрашенному раствору прибавляют воды и выделившийся эфир отделяют в делительной воронке, водный раствор извлекают эфиром; эфир и эфирную вытяжку промывают холодной водой, высушивают хлористым кальцием и подвергают перегонке в вакууме; при этом при 12 мм. давление переходит до 95° непрореагировавший камфен, а от 95° до 103°—главная фракция, состоящая из изоборнилового эфира уксусной кислоты. Выход 60—62 гр.

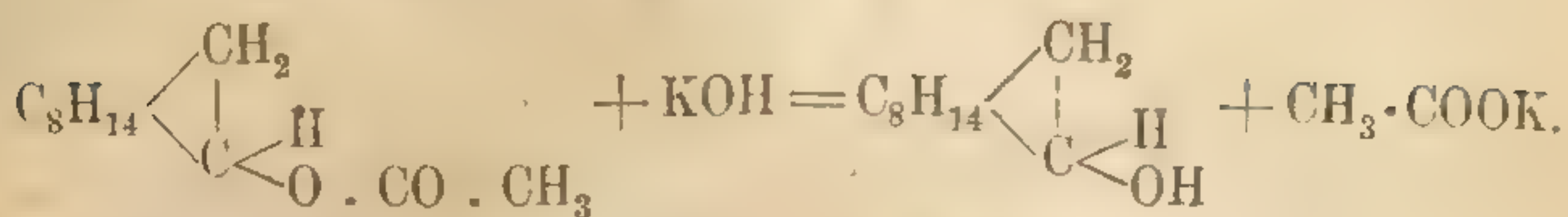
Свойства: Изоборниловый эфир уксусной кислоты представляет бесцветную жидкость с приятным запахом валерианового масла. Уд. вес—0,9905. Точка кипения 102° при 12 мм. и 106—107° при 15 мм. давления.

Литература: Bertram u. Wahlbaum: Journ. prakt. Chem. (2) 49, 1.

d) Изоборнеол:



Химический процесс:



Изоборниловый эфир
уксусной кислоты.

Изоборнеол.

Получение:

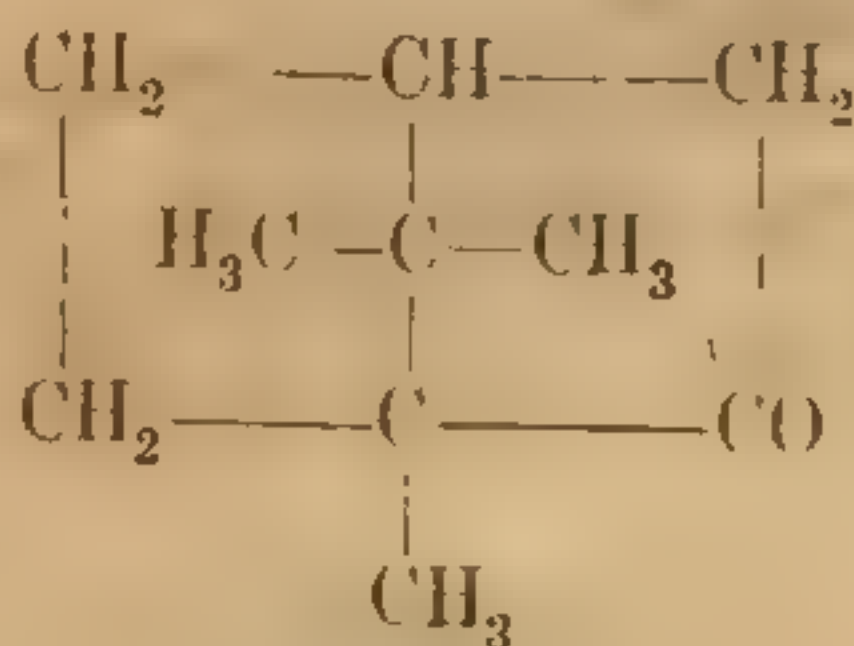
50 гр. изоборнилового эфира уксусной кислоты,
80—90 гр. спирта,
20 гр. едкого кали.

К 50 гр. изоборнилового эфира уксусной кислоты приливают раствор 20 гр. едкого кали в 80—90 гр. спирта и смесь кипятят в течение часа на водяной бане с обратным холодильником. Остывший раствор вливают в холодную воду, при этом выделяется изоборнеол в виде слабо-желтой массы, застывающей после двухчасового помешивания в белые кристаллы. Их отфильтровывают, промывают водой, отжимают и сушат на глиняной тарелке. Точка плавления полученного, таким образом, изоборнеола равна 203—205°. Выход около 40 гр. Такой продукт достаточно чист для получения из него камфоры. После перекристаллизации из петролейного эфира изоборнеол плавится при 212° (в запаянном капилляре).

Свойства: Изоборнеол чрезвычайно летуч; он кристаллизуется в виде нежных листочков с т. пл. 212°.

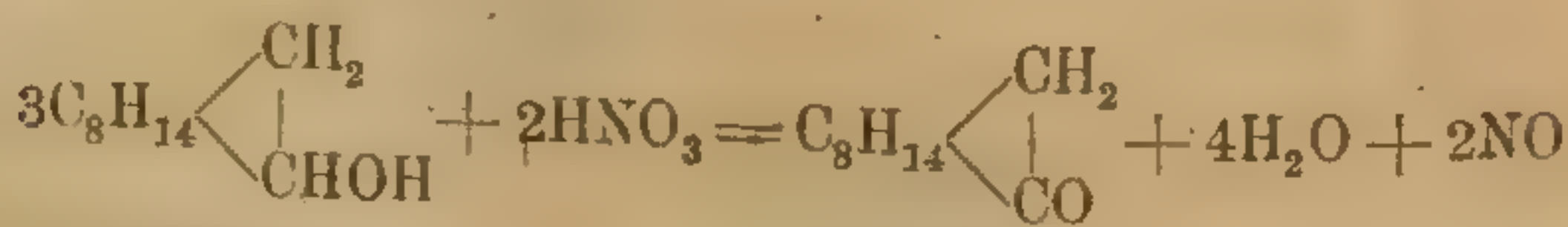
Литература: Montogolfier: C. R. 89, 101; Haller: C. R. 105, 227; Bouchardat и Lafont: Ann. chim. phys. (6) 16, 246; Bertram и Walbaum: Journ. prakt. Chem. (2) 49, 1 (1884); H. Traube: Journ. prakt. Chem. (2) 49, 3 (1894); Bockmann: Journ. prakt. Chem. (2) 55, 31 (1897).

е) Камфора:



Camphora.

Химический процесс:



Изоборнеол.

Камфора.

Полу

30 гр.

60 "

12 "

30 гр.

температура 20—25°

кислоты уд.

Каждая кру

при чем выд

Вследствие э

ждать. По с

азотной кисл

продолжают

вливают на

их отсасываю

Полученный

содержит еще

фору перегон

водные раство

галия. При пе

возможно шир

нике и может

перегонку и у

стеклянной па

глиняной тарел

Из азотно

камфоры, если

паром; эта пор

Вследствие

операциях хоро

Свойств

перекристаллиза

таллы гексагон

тапахом и жгуч

1,9; уд. вес при 15

В воде мало рас

таре (1:0,4), с

1:0,5), жидких

творима. Вод

камфора летуча

фра отличается

дательностью.

Получение:

- 30 гр. изоборнеола,
- 60 * азотной кислоты уд. веса 1,4,
- 12 * дымящей азотной кислоты уд. веса 1,5.

30 гр. изоборнеола вносят небольшими порциями (при температуре 20—25°), в течение 20—30 минут, в смесь из 60 гр. азотной кислоты уд. веса 1,4 и 12 гр. дымящей азотной кислоты уд. веса 1,5. Каждая крупинка изоборнеола в кислоте растворяется с шипением, при чем выделяются окислы азота и температура смеси повышается. Вследствие этого смесь необходимо усиленно перемешивать и охлаждать. По окончании реакции выделяется соединение камфоры с азотной кислотой в виде слабоокрашенного маслянистого слоя. Смесь продолжают перемешивать в течение 30—40 минут, затем ее медленно выливают на лед. При этом камфора выделяется в виде белых комьев; их отсасывают и промывают небольшим количеством ледяной воды. Полученный таким образом сырой продукт плавится около 168° и содержит еще окислы азота. Для дальнейшей очистки сырую камфору перегоняют с водяным паром, предварительно прибавив к ней водные растворы 3—5 гр. едкого натра и 4—5 гр. марганцовокислого калия. При перегонке целесообразно пользоваться холодильником с возможно широкой трубкой, так как камфора застывает в холодильнике и может легко закупорить его. Время от времени прекращают перегонку и удаляют камфору из холодильника посредством длинной стеклянной палочки. Таким образом очищенный продукт сушат на глиняной тарелке. Выход 24 грамма.

Из азотнокислого маточного раствора можно получить еще 2,5 гр. камфоры, если его нейтрализовать известью и перегнать с водяным паром; эта порция камфоры плавится ниже первой, при 169—170°.

Вследствие большой летучести камфоры необходимо ее при всех операциях хорошо охлаждать.

Свойства: Камфора представляет прозрачную массу; после перекристаллизации из алкоголя она образует твердые блестящие кристаллы гексагональной системы. Она обладает сильным своеобразным запахом и жгучим, горьким вкусом. Уд. вес при нуле немного выше 1,0; уд. вес при 15°—0,993. Точка плавления—175°; точка кипения—204°. В воде мало растворима (1:1000), легко растворяется в алкоголе (1:1), эфире (1:0,4), сероуглероде, хлороформе (1:0,25), уксусной кислоте (1:0,5), жидких углеводородах и эфирных маслах. В щелочах она не растворима. Водные и спиртовые растворы реагируют нейтрально. Камфора летуча при обыкновенной температуре. Синтетическая камфора отличается от естественной, правовращающей, только своей недейтельностью. При смешении камфоры с фенолом, тимолом,

ментолом и хлоральгидратом образуется густая прозрачная жидкость¹⁾.

Испытание: Чистоту препарата узнают по его внешнему виду, полной летучести, растворимости в алкоголе, точке плавления и уд. весу. На воде камфора должна плавать; препарат, содержащий примесь нашатыря, тонет. 20-процентный раствор естественной камфоры должен иметь угол вращения $[\alpha]_D = +44,22^\circ$.

При растворении камфоры в соляной кислоте должна получиться бесцветная или слегка окрашенная в слабо-желтый цвет жидкость, но не должно получаться красного окрашивания. Измельченная камфора²⁾ ничего не должна терять в весе, если ее оставить в эксикаторе над известью на 2 дня.

Литература: Chem Ind. 29, 243; Bredt, Ber. 26, 3047; Ber. 27, 2092; 28, 316; Lieb. ann. 292, 55; 299, 131; Ballbiano, Ber. 30, 1901; G. Komppa, Ber. 26, 4332; Pharmascopoea Helvetica, 1907 г., стр. 81.

В литературе (особенно патентной) имеется много методов получения камфоры синтетическим путем. По А. Гемпелю все эти методы можно разделить на 4 группы:

1. Получение камфоры при действии кислот на скипидарное масло. К ним относится немецкий патент (DRP) 134553 и франц. пат. 339504

2. При действии уксуснокислых солей на пиненгидрохлорид, см. франц. пат. 349896 и 349852.

3. При действии магния на пиненгидрохлорид, кислород и разложении полученного магний-органического соединения, см. немецкий патент 34107 и 34167.

Метод этот, принадлежащий А. Гессе, интересен тем, что реакция Гриньяра применяется для непосредственного получения камфоры.

4. Получение камфоры из пиненгидрохлорида через камфен, изоборнеол и окисление последнего в камфору, см. немец. патент 67255, 149791, 153924, 154107.

В Американских Соединенных Штатах применяется следующий метод: скипидарное масло нагревают со щавелевой кислотой, при этом получается кислый борниловый эфир щавелевой кислоты ($C_{10}H_{17}O.CO.COON$); из последнего окислением получают камфору, см. V. Meyer и P. Jacobson, Lehrbuch d. organischen Chemie, II т. Leipzig, 1902 г., стр. 1031.—См. еще немец. патент 197161, 203791, 203792, 217555 и 220838; франц. пат. 382790; англ. пат. 21171, 1906 г.; амер. пат. 901708 и 979247.

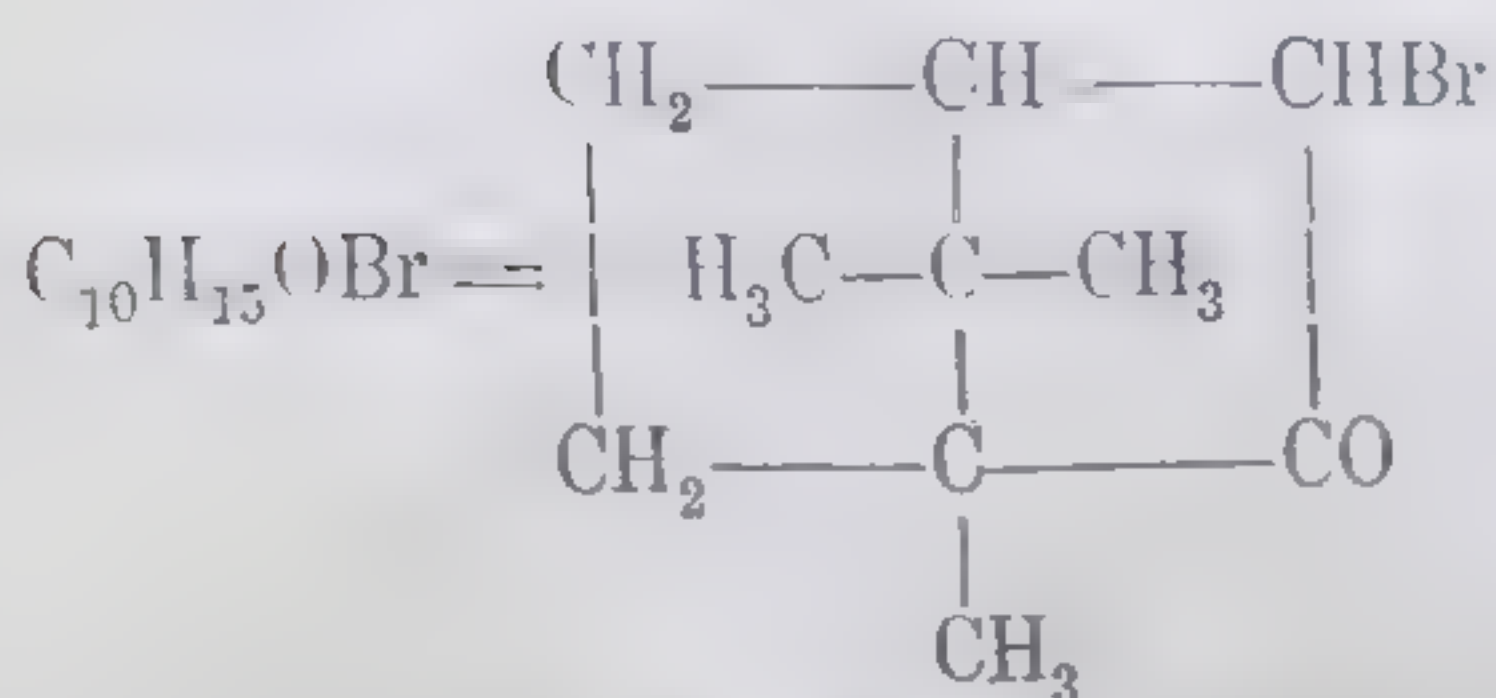
О строении камфоры см. книгу Л. А. Чугаева: Исследования в области терпенов и камфоры. Москва. 1903 г.

О синтезе Комппа см. Ber. 34, 2472 (1901); 36, 4332 (1903).

¹⁾ Искусственную камфору отличают от естественной следующим образом: смешивают равные части камфоры и хлоральгидрата; при этом естественная камфора образует сиропообразную, густую жидкость, в то время как искусственная на дает жидкости с ним.

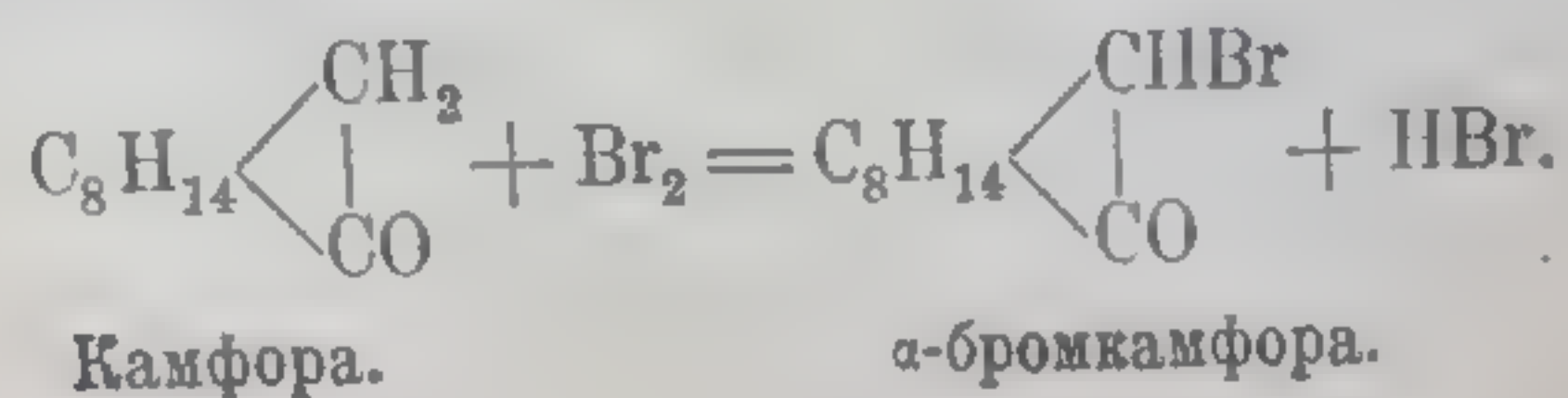
²⁾ Для превращения в порошок куски камфоры смачиваются 90% спиртом и растираются в фарфоровой ступке. Порошок камфоры не просеивается сквозь сито, а для улетучивания спирта оставляется на некоторое время на воздухе.

34. Бромкамфора:



Camphora monobromata.

Химический процесс:



Получение:

75 гр. камфоры,
80 гр. брома.

Круглодонную колбу, емкостью около 1 литра, закрывают пробкой с двумя отверстиями; через одно проходит капельная воронка, через другое — не очень узкая трубка, дважды изогнутая под прямым углом. Другая (правая) часть трубки соединена с колбой, содержащей $\frac{1}{4}$ литра воды, при помощи пробки с боковым вырезом. Трубка не должна быть погружена в воду (рис. 68). В пустую колбу вносят 75 гр. молкоистертой камфоры и медленно приливают небольшими порциями из капельной воронки 80 гр. брома. При этом выделяется бромистый водород. Он проходит через трубку и поглощается водой в другой колбочке. Содержимое колбы время от времени перемешивают и только, когда прекратится выделение бромистого водорода, приливают к нему новые порции брома. После прибавления всего количества брома колбу нагревают несколько часов на водяной бане и затем смесь вливают в сосуд, содержащий большое количество холодной воды; выделившийся продукт отсасывают и хорошо промывают холодной водой.

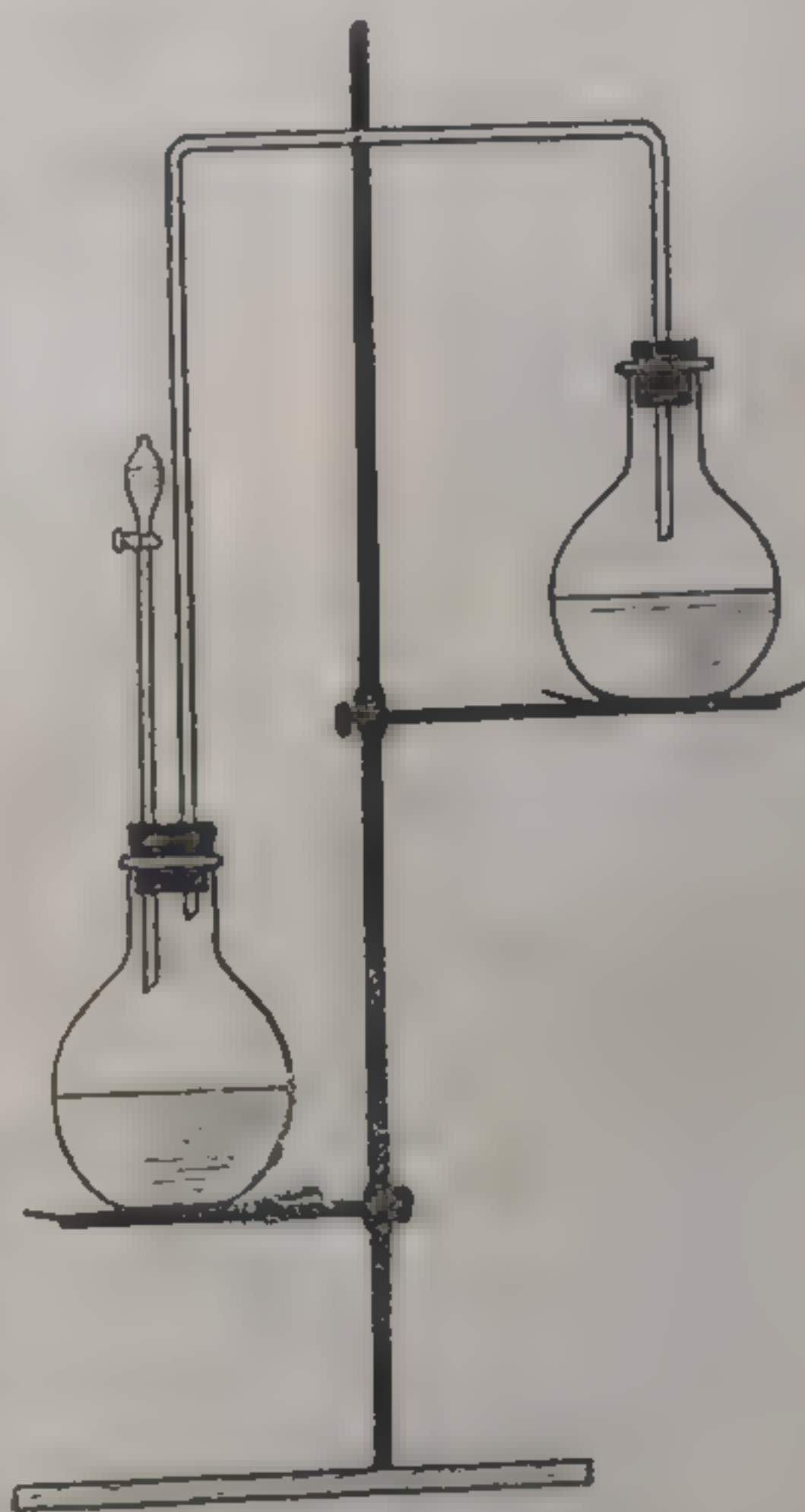


Рис. 68.

Приготовление синтетич. препаратов.

Сырой продукт высушивают на глиняной тарелке и перекристаллизовывают из разбавленного метилового спирта. Кристаллизацию ведут следующим образом: к кипящему концентрированному раствору бромкамфоры в чистом метиловом спирте прибавляют воды до появления мути, после чего осторожно приливают небольшое количество метилового спирта, пока не получится прозрачный раствор, и оставляют стоять.

При бромировании камфоры получается в качестве побочного продукта водная бромистоводородная кислота; ее очищают дробной перегонкой. Сначала переходит вода, наконец, при 126° переходит 48%-ная кислота. Из нее можно получить бромистый калий; для этого ее нейтрализуют поташом и сгущают до кристаллизации.

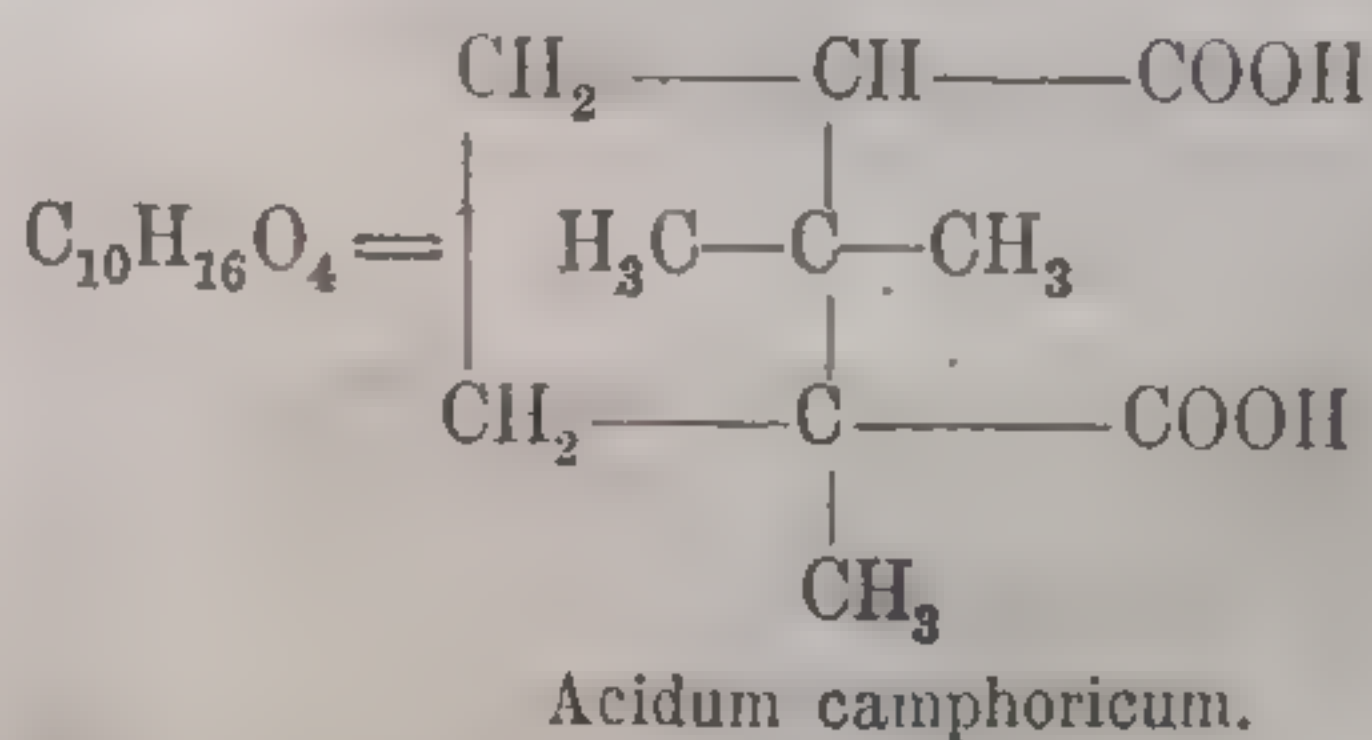
Свойства: Бромкамфора представляет бесцветные кристаллы слабого камфарного запаха и вкуса с т. пл. 76° . Нерастворима в воде, легко растворяется в спирте, эфире, хлороформе и пр.

Испытание: 1. На содержание бромистоводородной кислоты: встряхивают 0.5 гр. бромкамфоры с 10 куб. см. воды и фильтруют. Фильтрат должен реагировать нейтрально и не давать осадка с азотнокислым серебром.

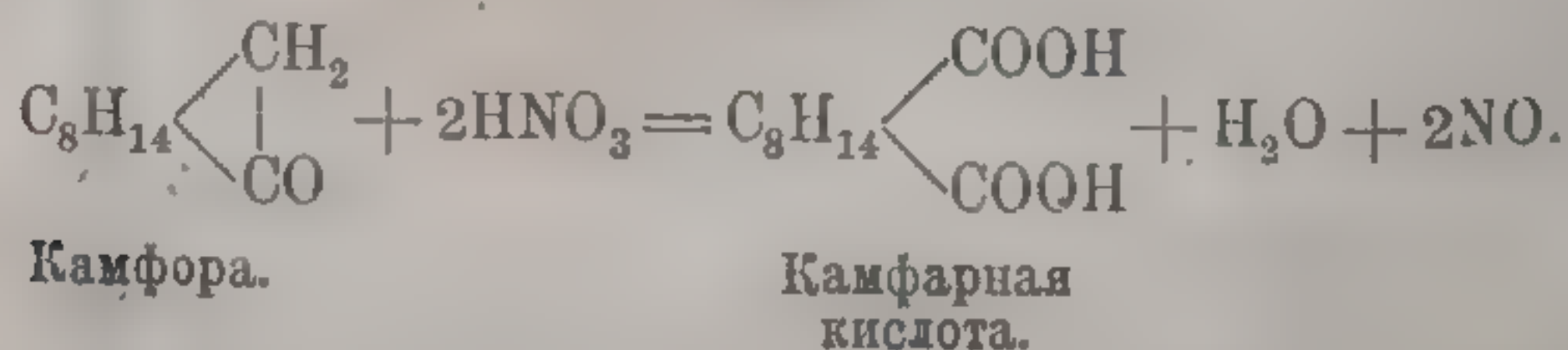
2. На присутствие минеральных примесей: при сжигении 0,1 гр. бромистой камфоры не должно оставаться весомого остатка.

Литература: Schenk, Pharmazeutisch-chemisches Praktikum, стр. 213.

35. Камфарная кислота:



Химический процесс:



Получение:

75 гр. камфоры,
1 литр азотной кислоты уд. в. 1,27.

В круглодонную колбу, емкостью в 2 литра, вносят 75 гр. камфоры и вливают 1 литр азотной кислоты уд. в 1,27. Колбу соединяют при помощи асбестовой пробки с длинной газоотводной широкой трубкой; для полной герметичности трубку замазывают гипсом или растворимым стеклом. Газоотводная трубка служит вместе с тем обратным холодильником для испаряющейся азотной кислоты (рис. 69). Смесь кипятят на водяной бане, при этом камфора плавится, азотная же кислота окисляет ее, выделяя красные газы окислов азота, которые отводят в тягу.

После трехдневного нагревания реакция окончена, что узнают по слабой окраске выделяющихся паров. Жидкости дают остыть и выделившиеся кристаллы фильтруют через стеклянную вату. Маточный раствор сгущают отгонкой до $\frac{1}{5}$ его объема, дают остыть, отфильтровывают выделившиеся кристаллы и присоединяют их к первоначально полученным. Всю массу вносят в колбу, приливают в 5 раз большее количество воды и прибавляют небольшими порциями к нагретой смеси углекислого натрия до тех пор, пока жидкость не будет давать слабо-щелочной реакции. Тогда отфильтровывают жидкость еще горячей и оставляют кристаллизаться. Из полученного камфорнокислого натрия выделяют свободную камфорную кислоту следующим образом: кристаллы растворяют в десятикратном количестве воды, прибавляют избыток соляной кислоты и дают кристаллизаться.

Для получения совершенно чистого белого препарата камфарную кислоту перекристаллизовывают несколько раз из кипящей воды, прибавив к раствору небольшое количество животного угля.

Свойства: Камфарная кислота образует белые листочки с т. пл. 186° , не имеющие запаха. Она растворима в 150 частях воды при 15° и в 20 частях кипящей воды, легко растворяется в спирте и эфире, трудно — в хлороформе. Водные и спиртовые растворы имеют кислую реакцию. Растворы серебряных, железных и медных солей дают с раствором камфарной кислоты осадки соответствующих солей камфарной кислоты.

Испытание:

1. На примесь серной кислоты: насыщенный на холоду водный раствор камфарной кислоты не должен давать осадка с азотнокислым барием.

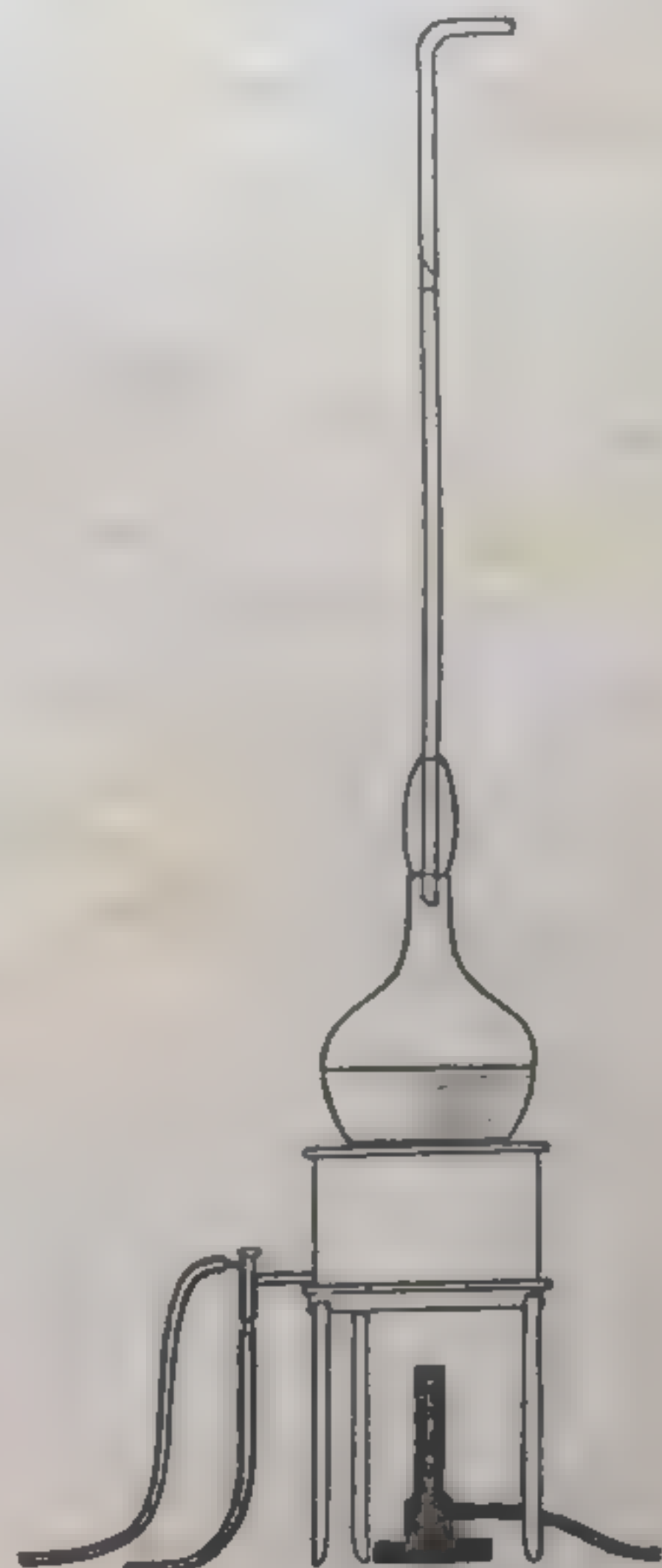


Рис. 69.

2. На содержание соляной кислоты: раствор камфарной кислоты не должен давать осадка с раствором азотнокислого серебра.

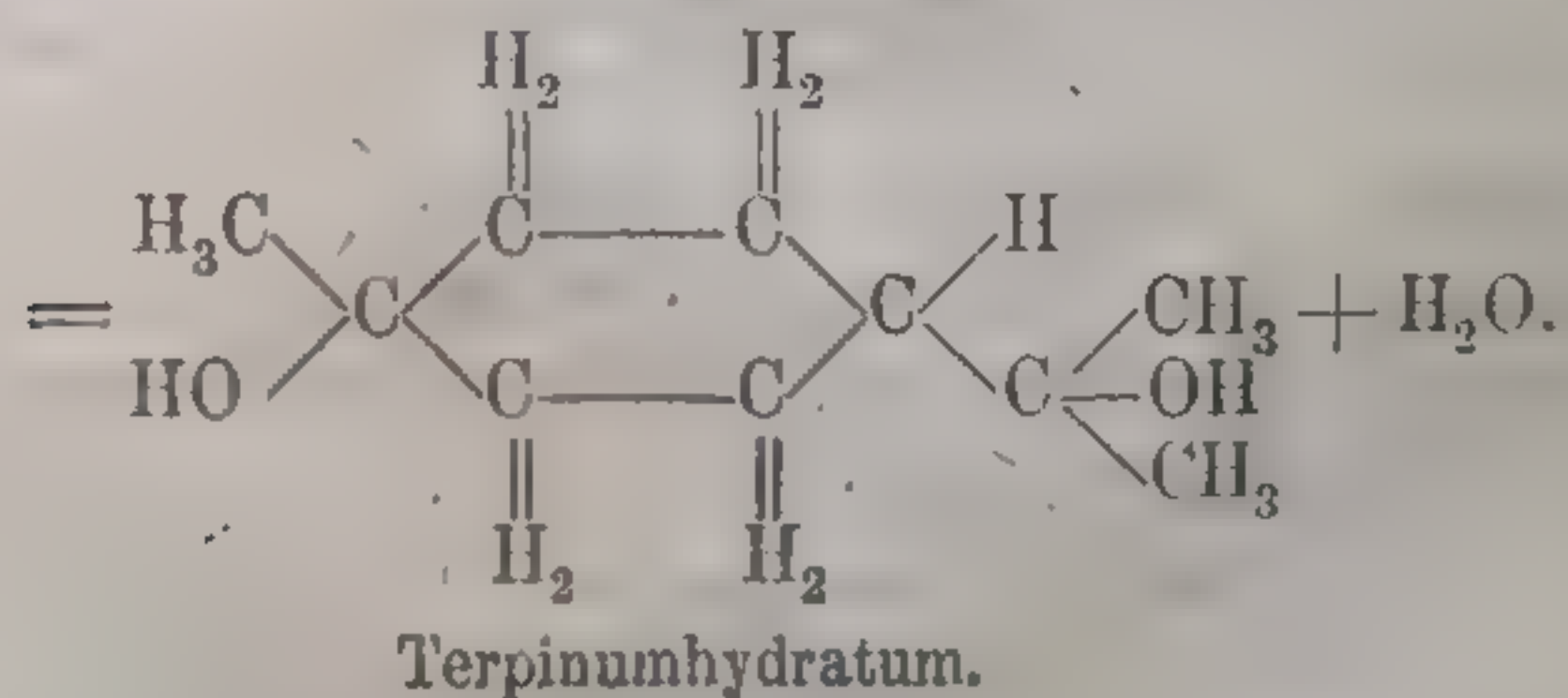
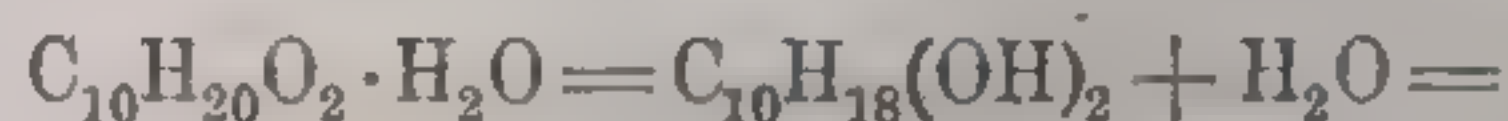
3. На присутствие азотной кислоты: к 2 куб. см. насыщенного водного раствора камфарной кислоты прибавляют 2 куб. см. серной кислоты, туда вносят один или два чистых кристаллика железного купороса, при этом в месте соприкосновения жидкостей не должно появляться окрашенного кольца.

4. На содержание минеральных примесей: при нагревании камфарная кислота должна улетучиваться с выделением белых, резкопахнувших паров. Вес золы не должен составлять больше 0,1% взятого вещества.

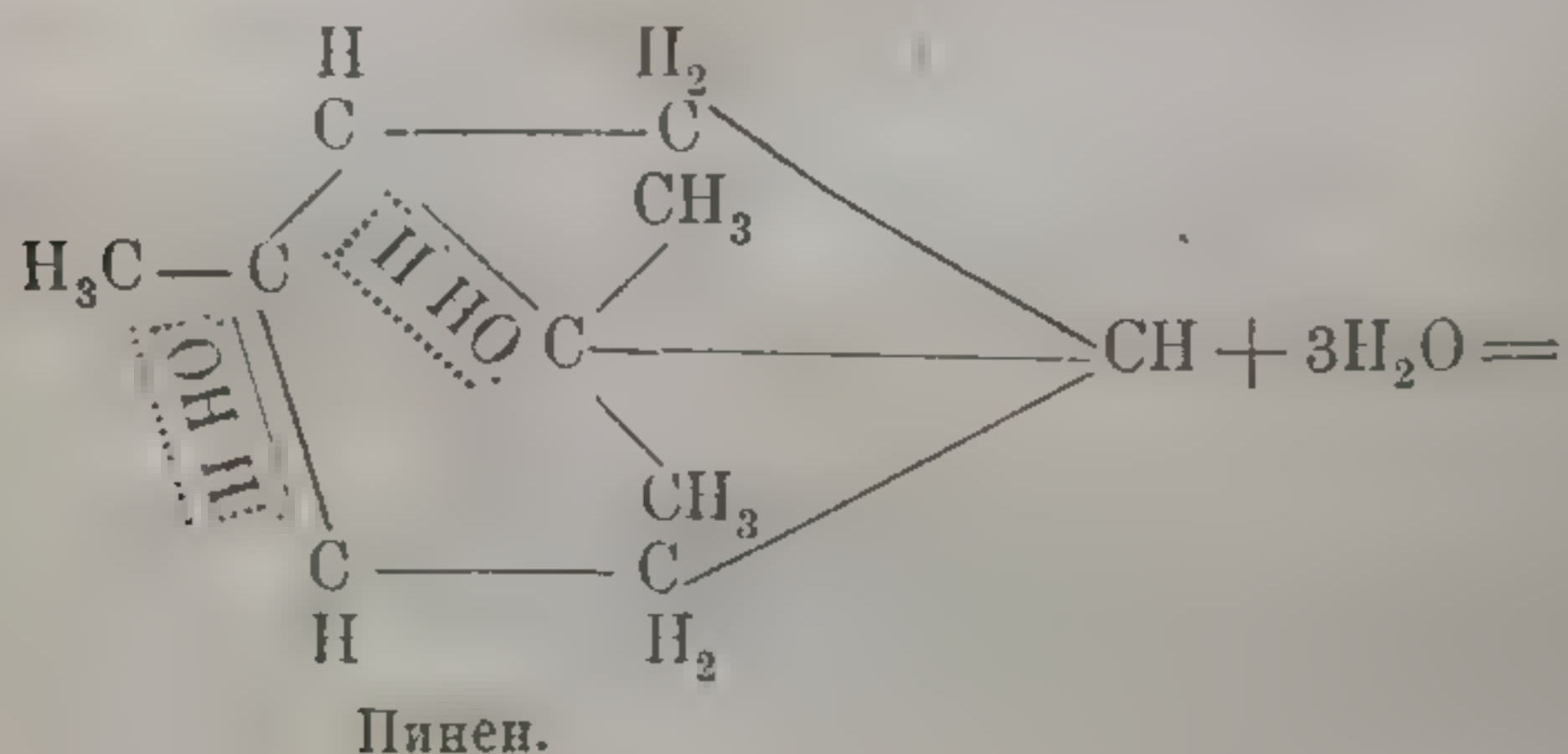
Количественное определение камфарной кислоты: в эрленмейеровской колбе растворяют 0,5 гр. высушенной при 80° камфарной кислоты в 20 куб. см. спирта и титруют $\frac{1}{10}$ N раствором едкого кали, применяя в качестве индикатора фенолфталеин. Каждый куб. см. $\frac{1}{10}$ N раствора едкого кали соответствует 0,01 гр. чистой камфарной кислоты.

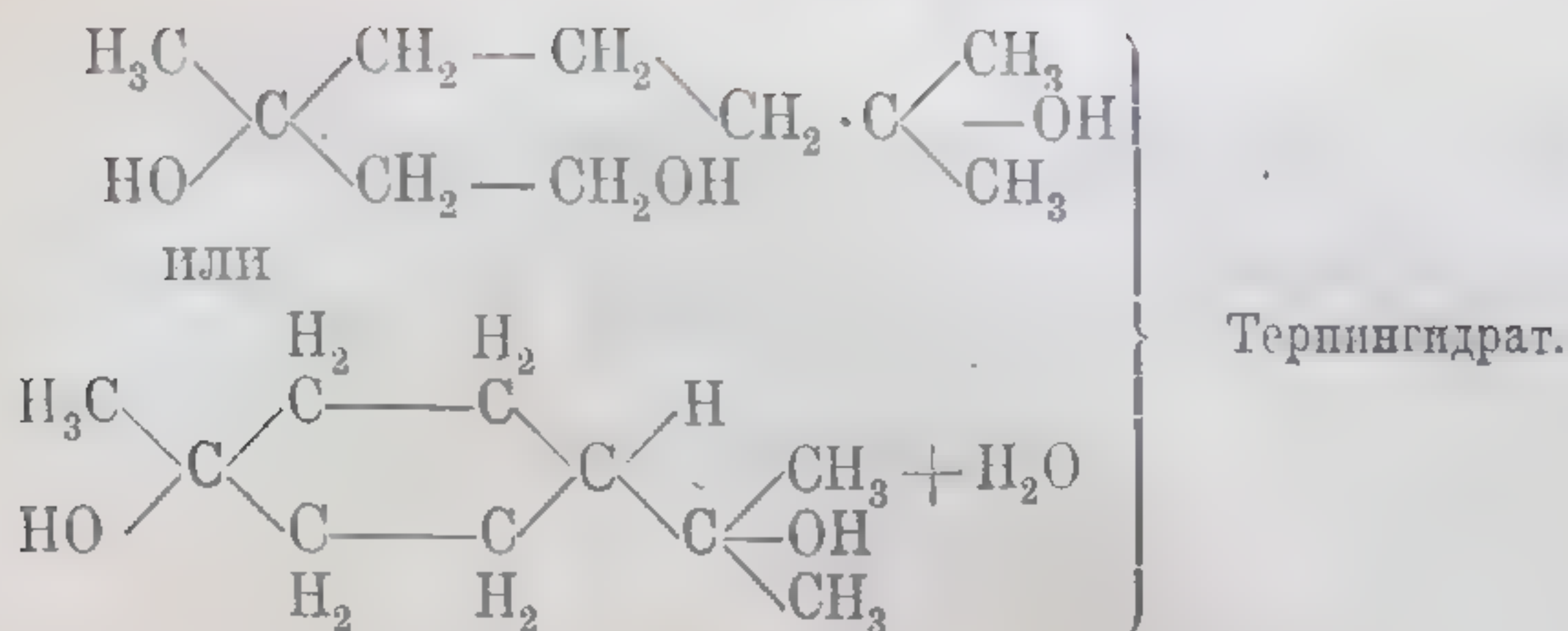
Литература: Laurent: Lieb. Ann. 22, 135; Kachler: Lieb. Ann. 162, 262; Wreden: Lieb. Ann. 163, 323.

36. Терпингидрат:



Химический процесс:





Получение:

400 гр. перегнанного американского или французского скипидара,

350 куб. см. разбавленного спирта (уд. вес 0,8631; 80 объемов спирта + 20 объемов воды),

80 куб. см. азотной кислоты уд. в. 1,3.

Смесь из 400 гр. скипидара, 350 куб. см. разбавленного спирта и 80 куб. см. азотной кислоты вливают в фарфоровые чашки или тарелки и оставляют стоять (при низкой температуре) на несколько дней. Выделившиеся кристаллы выбирают из жидкости, хорошо отжимают их между 2 листами фильтровальной бумаги и перекристаллизовывают из 96%-ного спирта, к которому прибавляют небольшое количество раствора едкого натра или едкого кали для того, чтобы связать примесь азотной кислоты. Выход (в среднем получается около 12% от взятого скипидара) зависит от природы взятого в реакцию скипидара.

Препарат этот рекомендуется готовить в холодные дни, так как при высокой летней температуре вместо кристаллов выделяются смолы.

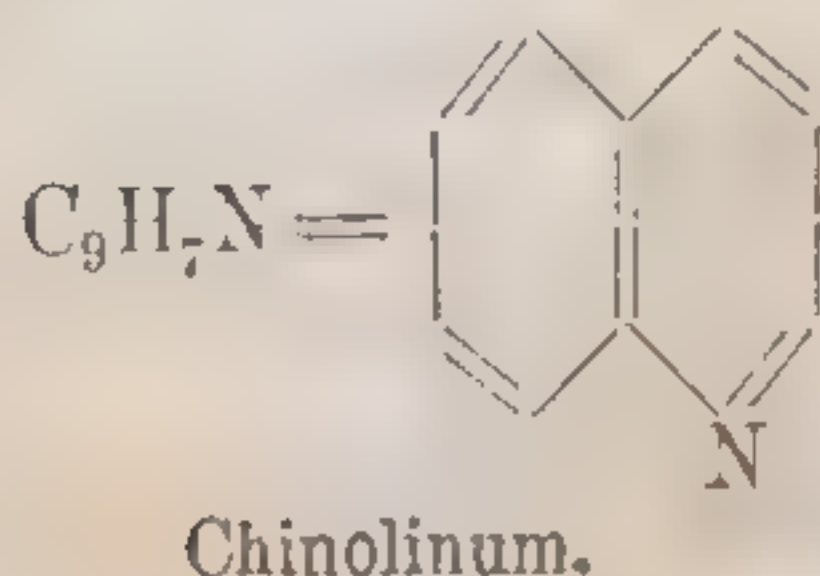
Свойства: Терпингидрат образует большие, цветные ромбические кристаллы без запаха, слабогопряного горьковатого вкуса, растворяющиеся в 250 ч. холодной (при 15°), в 32 ч. горячей воды, в 1 ч. кипящей уксусной кислоты, в 10 ч. спирта, 100 ч. эфира, 200 ч. хлороформа; в терпентивном масле терпингидрат мало растворим. Кристаллы терпингидрата плавятся при 116—117°, теряя воду, и превращаются, по охлаждении, в белую кристаллическую массу, плавящуюся при 102—103° и перегоняющуюся без разложения при 258°. Масса эта представляет безводный терпин состава: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2$ или $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$.

Испытание: Терпингидрат не должен иметь скипидарного запаха; при нагревании он должен улетучиваться без остатка; с водою должен давать прозрачный раствор с нейтральной реакцией.

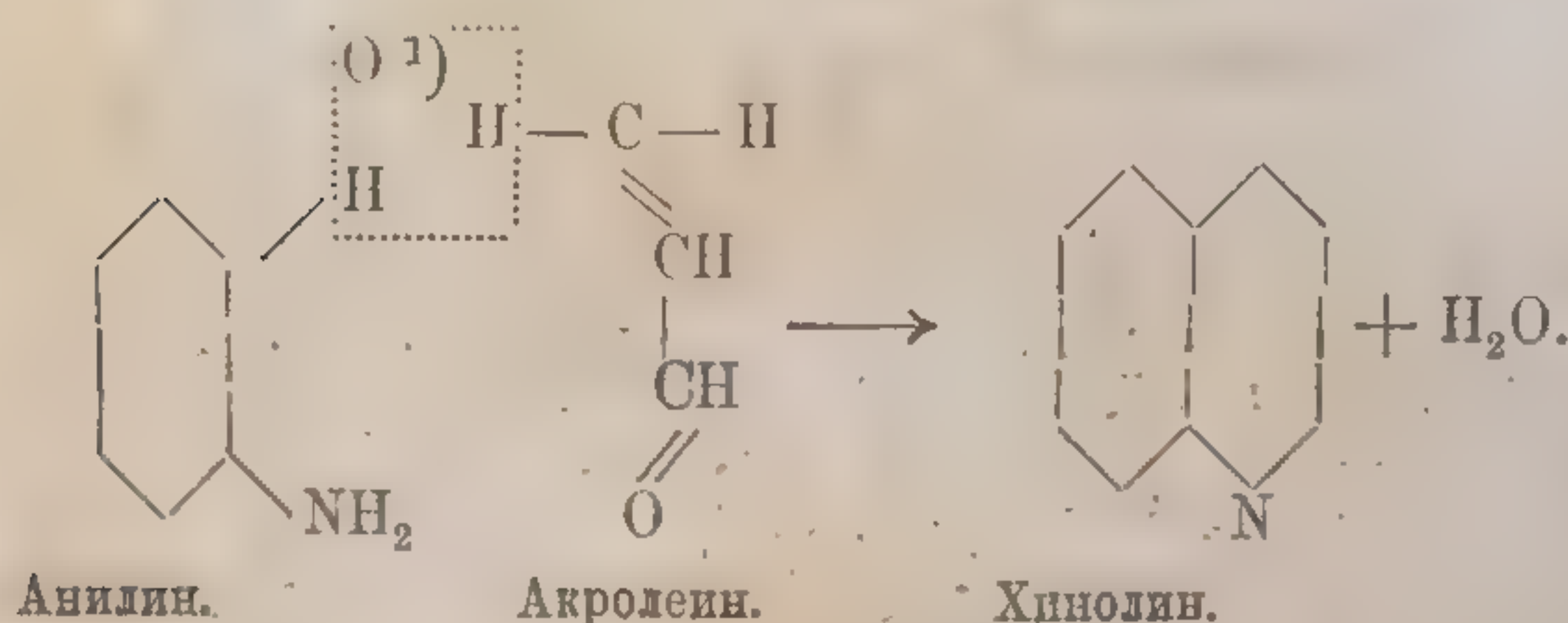
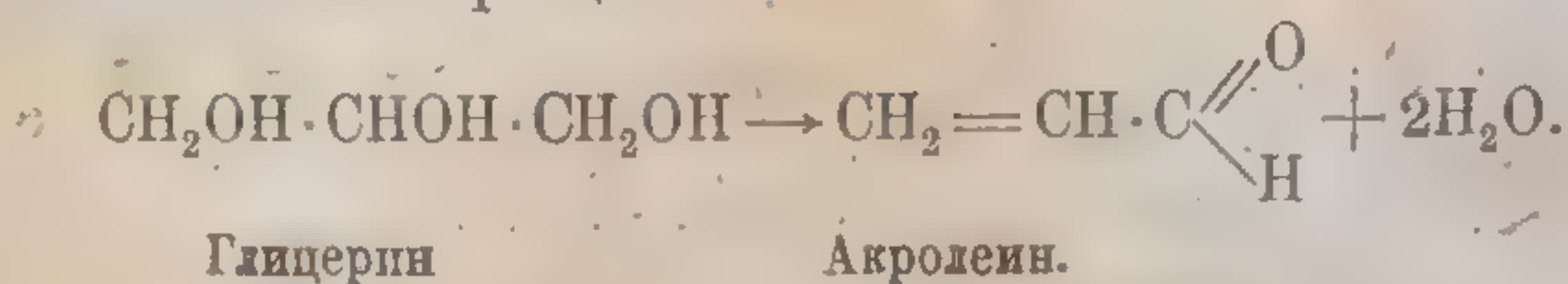
Литература: Deville, Leib. Ann. 71, (1849) 348; B. Fischer, Die neueren Arzneimittel, стр. 269; Российская фармакопея, 1910 г., стр. 449; Pharmacopoea Helvetica, 1907 г. стр. 442; Schmidt, Lehrb. d. Pharm. Chemie, стр. 1312.

IV. Гетероциклические соединения.

37. Хинолин:



Химический процесс:



I. Получение хинолина в небольшом количестве:

- 120 гр. безводного глицерина,
- 38 » анилина,
- 24 » нитробензола,
- 100 » концентрированной серной кислоты.

120 гр. обезвоженного глицерина²⁾ смешивают в колбе, емкостью в $1\frac{1}{2}$ литра, с 100 гр. крепкой серной кислоты; взбалтывая смесь, прибавляют 38 гр. анилина и 24 гр. нитробензола. Колбу соединяют с длинным, широким обратным холодильником и нагревают на металлической бане или на проволоочной сетке. Как только начинается выделение пузырьков пара, внезапно поднимающихся в месте соприкосновения нитробензола и серной кислоты, пламя немедленно удаляют. По окончании бурной реакции смесь три часа нагревают таким образом, чтобы она слегка кипела; затем разбавляют водой и избыток нитробензола отгоняют с водяным паром. По охлаждении к содержи-

¹⁾ Кислород происходит из нитробензола.

²⁾ Глицерин обезвоживает медленным нагреванием его в открытой чашке (под ягой) до 170°.

мому перегонной колбы прибавляют крепкого раствора едкого натра (до щелочной реакции) и выделившийся свободный хинолин, содержащий примесь непрореагировавшего анилина, отгоняют с водяным паром. Дестиллат подкисляют 30—40 куб. см. крепкой серной кислоты и упаривают прозрачный раствор, приблизительно, до 100 куб. см.; по охлаждении к нему прибавляют кусочки льда и приливают при 0° 10%-ый раствор азотистокислого натрия до тех пор, пока капля жидкости не начнет окрашивать бумажку, пропитанную крахмалом и иодистым калием, в интенсивный синий цвет. Тогда диазосоединение разрушают кипячением, пока не прекратится выделение пузырьков азота, к смеси прибавляют едкого натра (до сильно щелочной реакции) и выделившийся хинолин перегоняют еще раз с водяным паром. Из отгона хинолина извлекают эфиром; эфирную вытяжку сушат прокаленным поташом и после отгонки эфира остаток перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 236—238°. Выход 35—40 гр.

II. Получение хинолина в большом масштабе по Вальтеру:

Для получения хинолина в больших количествах поступают следующим образом: круглодонную колбу соединяют с обратным холодильником и капельной воронкой посредством рогатого форштосса; в колбу вливают нитробензол и нагревают его до кипения; туда же приливают по каплям из капельной воронки теплую смесь глицерина, анилина и серной кислоты. Тогда после прибавления, приблизительно, половины количества смеси, наступает внезапная энергичная реакция, обусловленная смешением образовавшихся ранее двух слоев. При работе с небольшими количествами наступление бурной реакции не представляет больших неудобств, надо только немедленно удалить пламя; при работе же с большими количествами рекомендуется приспособить мешалку в колбе, чем можно избежать образования слоев. По окончании реакции выделяют и очищают хинолин по вышеописанному.

III. Получение хинолина из оснований каменноугольного дегтя:

100 гр. сырого хинолина из каменноугольного дегтя (Theerchinolin)¹⁾ растворяют в 750 куб. см. 96%-ного алкоголя. К хорошо охлажденному раствору приливают, при энергичном помешивании смеси, 50 куб. см. крепкой серной кислоты; по охлаждении выделяется в виде белых кристаллов кислая сернокислая соль хинолина; их отсасывают и промывают небольшим количеством алкоголя. При разложении сернокислой соли раствором едкого кали (110 гр. едкого кали в

¹⁾ Целесообразнее предварительно выделить изохинолин; см. H. Erdmann: Anleitung zur Darstellung organischer chemischer Präparate 1894 г., стр. 510.

1400 куб. см. воды) хинолин выделяется в виде маслянистого слоя; его отделяют в делительной воронке и после сушки над прокаленным поташом или над порошкообразным едким кали подвергают перегонке.

Свойства: Хинолин представляет бесцветную, легкоподвижную, сильно преломляющую свет жидкость, своеобразного запаха. Будучи совершенно высушенным, он кипит при $236-238^{\circ}$; при малейших же следах влаги начинает кипеть при $227-228^{\circ}$; уд. в. его при 20° — 1,0947; при 0° — 1,1081. В холодильной смеси, состоящей из твердой угольной кислоты и эфира, он застывает в кристаллы. Хинолин легко растворим в спирте, эфире, хлороформе, бензине; очень мало растворим в воде. Несмотря на это, хинолин сильно притягивает воду: он гигроскопичен. Если его оставить стоять на некоторое время во влажной атмосфере, то образуется гидрат, отвечающий составу:



Бесцветный хинолин под влиянием света и воздуха быстро бурсеет. Чтоб получить его обратно в бесцветном состоянии, его надо взбалтывать с твердым едким кали или натром и затем медленно перегнать.

Хинолин представляет основание. Подобно аммиаку он дает с кислотами соли путем непосредственного присоединения.

Хинолин и его соли дают с некоторыми солями металлов кристаллические двойные соединения. Так, напр., хлористоводородная соль хинолина $C_9H_7N \cdot HCl$ дает с хлористым цинком хорошо кристаллизующуюся двойную соль состава $(C_9H_7N \cdot HCl)_2 \cdot ZnCl_2$, часто применяемую для очищения хинолина. Как третичное основание, хинолин присоединяет иодистые соединения с жирными радикалами.

Реакции на хинолин и его соли:

1. Пикриновая кислота дает желтый аморфный осадок, растворимый в спирте, плохо растворимый в соляной кислоте. После перекристаллизации из бензола пикрат плавится при 203° .

2. Хлорная ртуть ($HgCl_2$) дает белый осадок, легко растворимый в соляной кислоте, труднее — в уксусной кислоте.

3. Иодистый калий дает коричнево-красный осадок, нерастворимый в соляной кислоте.

4. Растворяют несколько капель хинолина в соляной кислоте и прибавляют немного хлорной платины. Тогда выпадает хлороплатинат $(C_9H_7N)_2 + H_2PtCl_6 + 2H_2O$ в виде оранжево-желтого осадка; его перекристаллизуют из горячей, разбавленной соляной кислоты, откуда он выделяется в виде красных игл.

Испытание:

1. На примесь анилина: 0,5 гр. хинолина взбалтывают с 20 куб. см. воды, фильтруют; при прибавлении к фильтрату ра-

створа хлорной извести не должно получаться фиолетового окрашивания.

2. На присутствие нитробензола и углеводородов, как бензол, толуол и т. д.; 5 куб. см. хинолина смешивают с 7,5 куб. см. крепкой соляной кислоты; по охлаждении смеси и по прибавлении к ней 10 куб. см. воды не должно замечаться выделения маслянистых капель.

3. На содержание неорганических примесей: 1 гр. хинолина при нагревании на крышке платинового тигля должен сгорать без остатка.

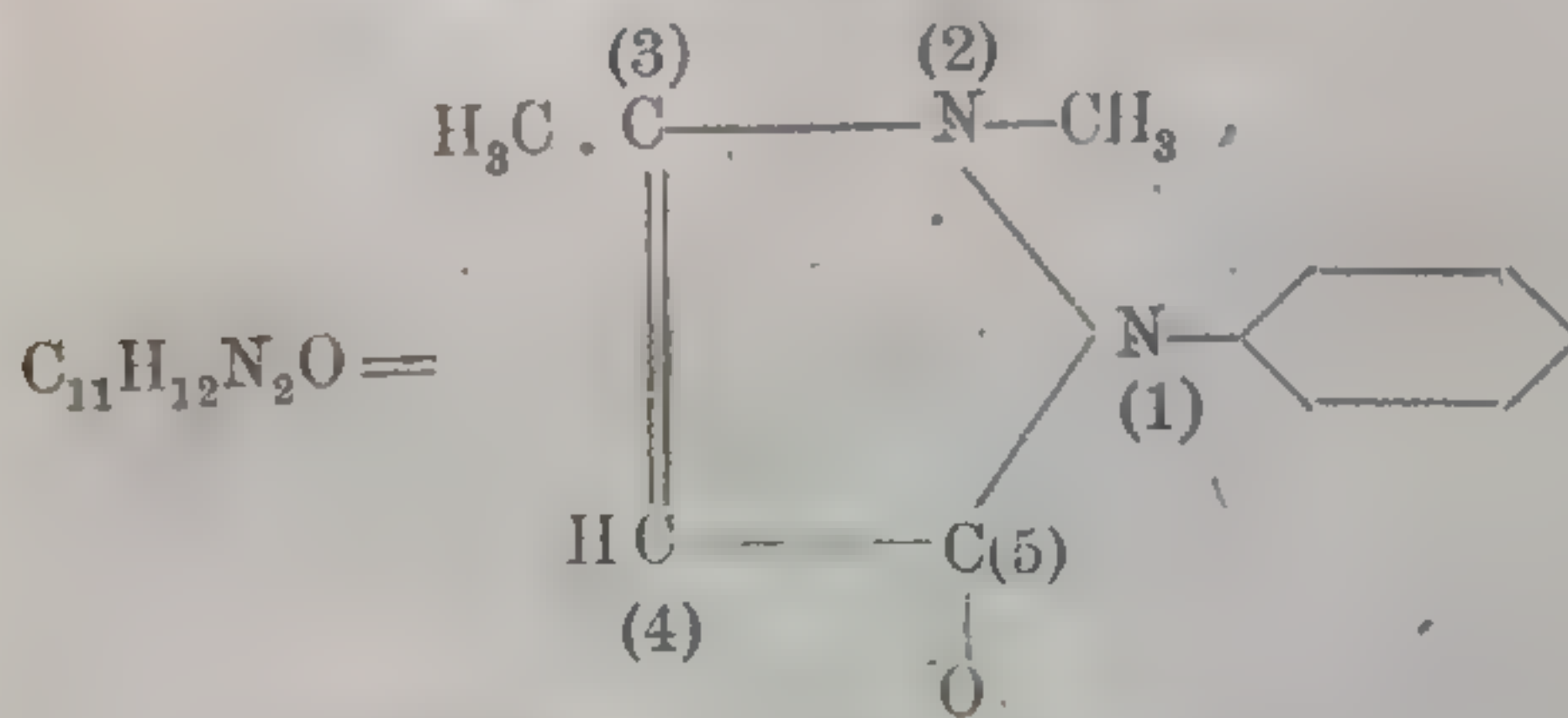
Дополнение:

1. Получение виннокислой соли хинолина, *Chinolinum tartaricum*: $3(C_9H_7N) \cdot 4(C_4H_6O_6)$. Хинолин нейтрализует водным раствором винной кислоты, взятым в небольшом избытке; смесь выпаривают досуха и перекристаллизовывают из алкоголя.

Свойства: Виннокислая соль хинолина представляет белые, ромбические иглы, растворяющиеся в 70—80 ч. холодной воды, в 150 частях алкоголя, легко в горячей воде, труднее в эфире. Водный раствор соли реагирует нейтрально (иногда она дает слабо-кислую реакцию). При нагревании соль разлагается. Соль содержит 60,8% винной кислоты и 29,2% хинолина.

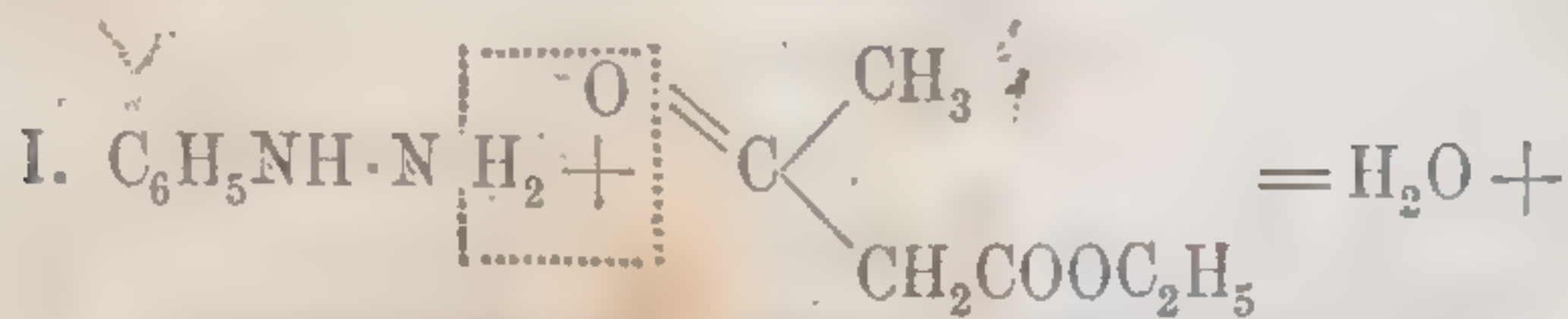
Литература: Gerhardt: Lieb. Ann. 1842 г., 42, 310; 1842, 44, 279; Scaup: Mon. 1880, 1, 317; 1881, 2, 144; Scaup и Schlosser: Mon. 1881, 2, 535; Königs, Ber., 1879, 12, 98, 453; 1880, 13, 1911; Böttinger: Ber. 1880, 13, 2165; Walter: Journ. prakt. Chem. 1891 (2), 49, 549; Donath: Ber., 1881, 178 и 1769; Virenows Archiv. LXXXVI, 451; Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1882, 252; — Die künstlichen Fiebermittel, II. Bunzel, стр. 16, Erdmann, Anleitung zur Darstellung org.-chem. Präp., стр. 509; B. Fischer: Die neueren Arzneimittel, стр. 216. — О механизме реакции Скраупа и о замене нитробензола мышьяковой кислотой см. Ber. 29, 703. — О синтезе Дебнера и Миллера см. Ber. 14, 2816; 16, 1614; 17, 1712.

38. Антипирин:



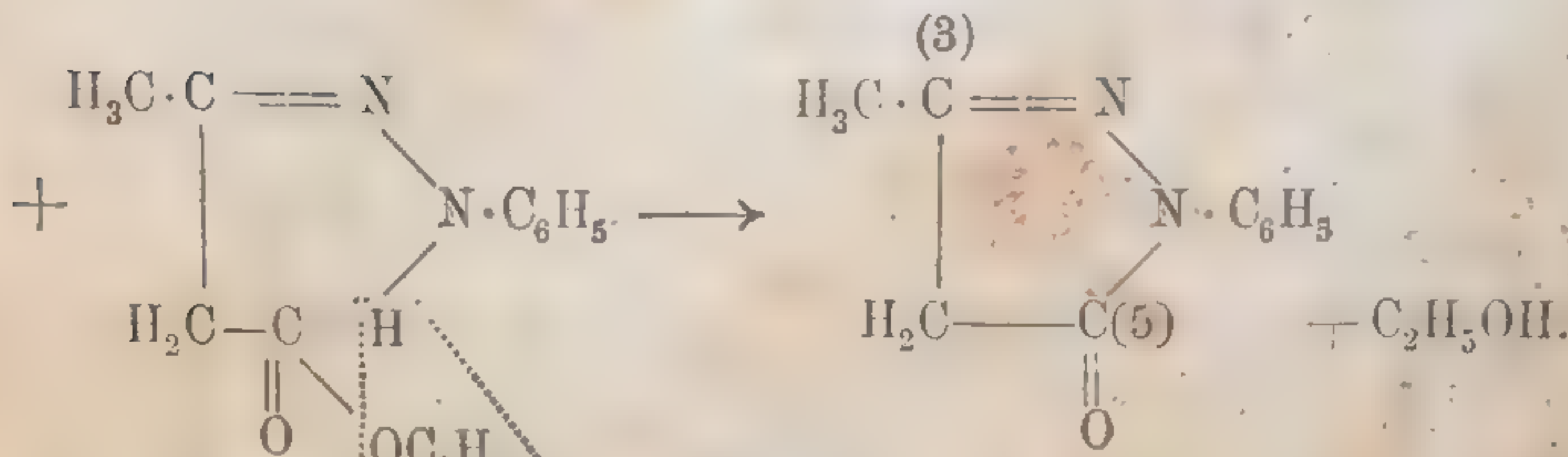
2, 3-диметил-1-фенил-5-пиразолон;
оксидиметилхинизин, анальгезин,
седатин, фенилон, феназон,
пародин, antipyrinum.

Химический процесс при получении по немецкому патенту (DRP) 26429:



Фенилгидразин.

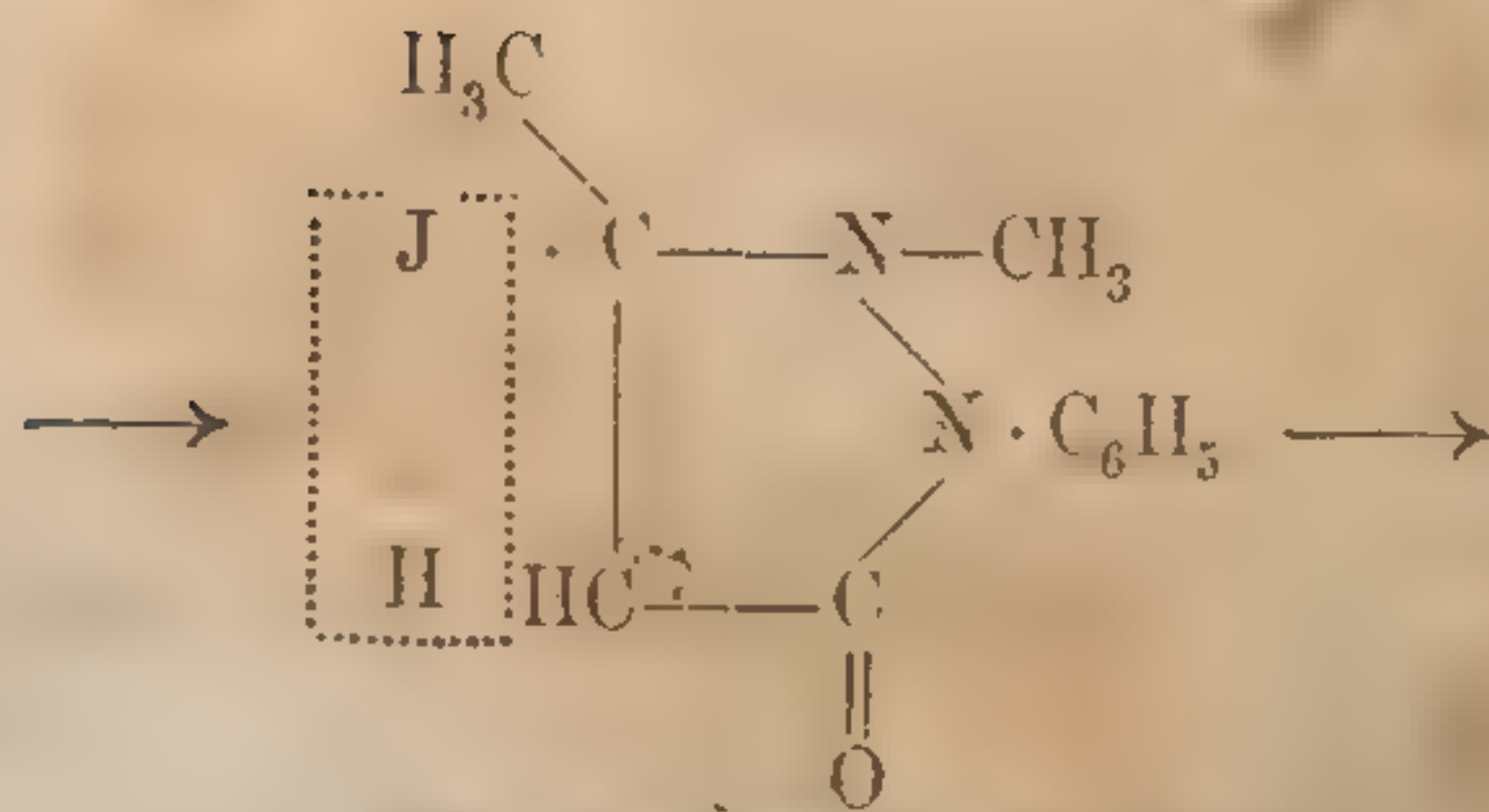
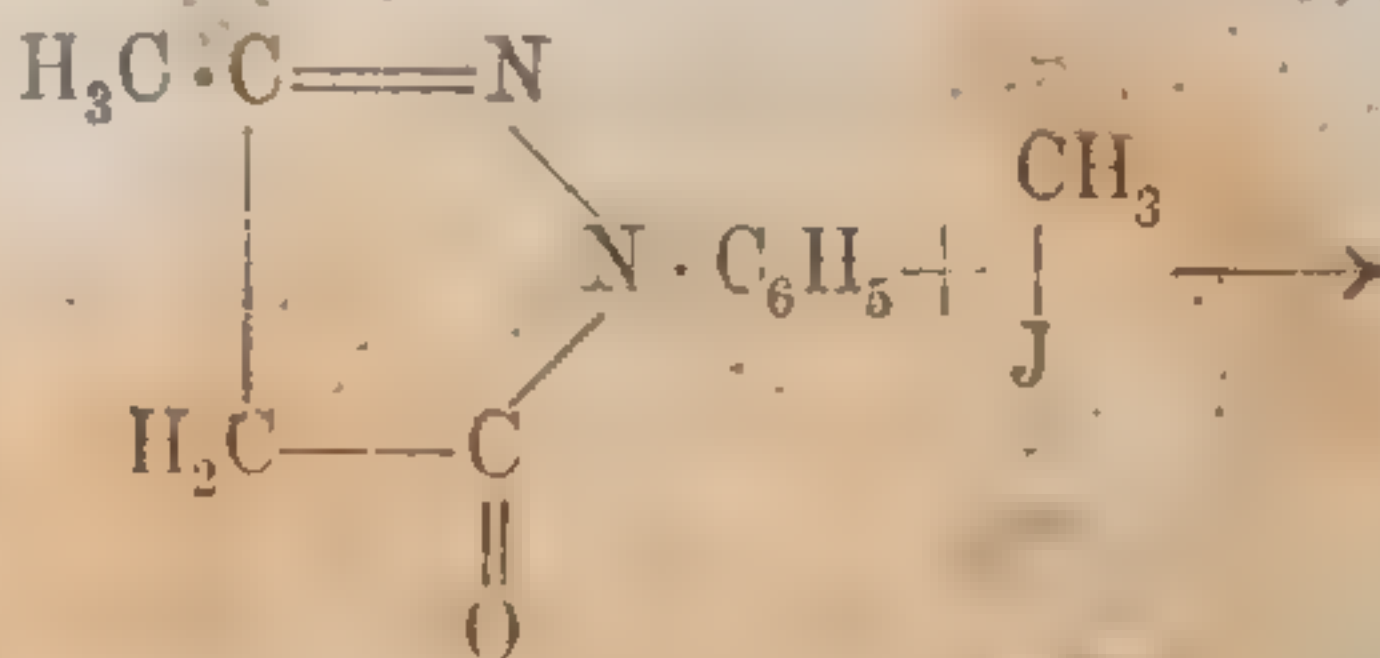
Ацетоуксусный эфир.



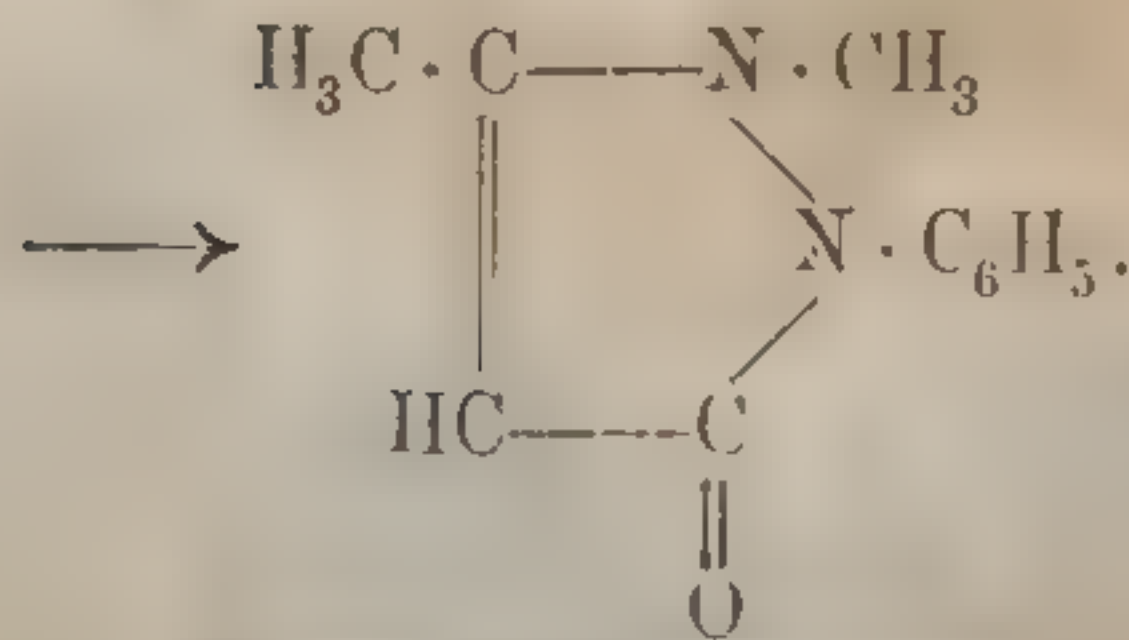
Фенилгидразон
ацетоуксусного
эфира.

N-фенил-3-метил
5-пирозолон;
монометилноксипиразин.

II.



Иодистоводородная соль
диметилфенилпиразолона.



Диметилфенилпиразолон.

I. Получение фенилметилпиразолона:

100 гр. фенилгидразина,

125 гр. ацетоуксусного эфира.

К 125 гр. ацетоуксусного эфира прибавляют 100 гр. фенилгидразина. Образовавшаяся при смешении воду отделяют, а продукт конденсации, выделившийся в виде масла, нагревают¹⁾ в течение 2-х часов на водяной бане, пока капля смеси после промывания эфиром на часовом стекле не будет целиком застывать. Тогда еще теплую смесь вливают при помешивании в небольшое количество эфира и выделившуюся белую кристаллическую массу отсасывают, промывают эфиром и высушивают при 100°. При испарении алкогольного раствора получают очень красивые кристаллы. Выход 145—150 гр.

Свойства: Фенилметилпиразолон кристаллизуется из воды в виде призм, плавящихся при 127°. Он почти не растворим в холодной воде, лигронне и эфире, легче в горячей воде, очень легко растворим в спирте.

II. Получение антипирина:

100 гр. фенилметилпиразолонa,

» » иодистого метила,

» » метилового спирта.

Равные весом части фенилметилпиразолонa, иодистого метила и метилового спирта нагревают при 106° в запаянных трубках²⁾ (или в автоклавах) в течение нескольких часов. По охлаждении продукт реакции очищают следующим образом: выделившийся иод удаляют кипячением с водным раствором сернистой кислоты, спирт отгоняют и к остатку (после перегонки) прибавляют избыток крепкого раствора едкого натра. Полученное в виде масла основание извлекают хлороформом или бензолом. После отгонки растворителя остается антипирин в виде бесцветных, блестящих листочков. Их перекристаллизовывают из толуола или из уксусного эфира, а потом из воды.

Свойства: Антипирин, перекристаллизованный из горячей воды, представляет хорошо образованные кристаллы с т. пл. 113°; продажный же антипирин имеет вид белой кристаллической муки. В воде антипирин, в противоположность фенилметилпиразолону, очень легко растворим; 1 часть антипирина растворяется в 1 ч. спирта, в 1 ч. хлороформа и только лишь в 50 ч. эфира. По своим химическим свойствам антипирин представляет основание: он образует соли прямым присоединением кислот. В отличие от других оснований антипирин, по отношению к лакмусу, реагирует нейтрально. Из его солей в медицинском отношении интересна соль миндальной кислоты, известная под именем туссоля. Прописывается против коклюша.

¹⁾ По Кнолло и Ко не нужно смесь фенилгидразина и ацетоуксусного эфира нагревать; всю массу оставляют стоять на несколько дней при умеренной температуре. Выход при этом получается количественный, а продукт—очень чистый.

²⁾ См. стр. 63.

Реакции на антипирин:

1. Водный раствор антипирина окрашивается в красный цвет от прибавления хлорного железа. Реакция эта еще получается при разбавлении раствора 1:1000000.

2. Крепкий водный раствор антипирина дает с азотистой кислотой зеленый осадок, разбавленный раствор—синева-то-зеленое окрашивание. Реакция эта получается при разбавлении 1:10000. Зеленое окрашивание обуславливается образованием изонитрозо-антипирина ($C_{11}H_{11}N_3O_2$).

Испытание: 1. На содержание органических примесей: к 2 куб. см. очень разбавленного раствора антипирина (1:1000) приливают одну каплю раствора хлорного железа; при этом получается интенсивно красное окрашивание; по прибавлении к смеси 10 капель крепкой серной кислоты красное окрашивание должно перейти в бледно-желтое.

Испытание это имеет целью узнать, находятся ли в виде примеси к антипирину те органические вещества, которые также дают с хлорным железом окрашивание, но совершенно отлично относятся к крепкой серной кислоте. Швейзингер по этому поводу дает следующие указания:

При прибавлении одной капли раствора хлорного железа к 2 куб. см. 0,1%-ного раствора антипирина получается интенсивное красно-коричневое окрашивание, исчезающее по прибавлении одной капли крепкой серной кислоты. При тех же условиях окрашиваются:

карболовая кислота — в синий цвет; по прибавлении H_2SO_4 — слабо-желтое окрашивание;

салициловая кислота — в фиолетово-синий цвет; по прибавлении H_2SO_4 — обесцвечивание;

резорцин—в синий цвет; по прибавлении H_2SO_4 —желто-коричневое окрашивание;

капирин — вначале светло-коричневый, затем темно-коричневый цвет; по прибавлении H_2SO_4 —пурпурно-красное окрашивание;

антипирин—в красно-коричневый цвет; по прибавлении H_2SO_4 —обесцвечивание;

хинин—остается бесцветным.

2. На присутствие неорганических примесей: при сжигании 0,5 гр. антипирина не должно получаться весомого остатка.

3. На примесь металлов: при пропускании сероводорода в раствор антипирина последний не должен изменяться.

Литература: Knorr: Ber. 16, 2597; 17, 549, 2037; Knorr: Lieb. Ann. 238, 203; Stolz, Ber. 28, 632; Knorr: Ber. 28, 112; B. Freer: Journ. prakt. Chem. 47, 246; [2] 54-187; — DRP. 26429, Frl. I, 208; DRP. 33536; DRP. 72824, Frl. III, 936; — о получении антипирина из метилфенилгидразина и β -бромкрезоловой кислоты ($CH_3 \cdot CBr = CH \cdot COOH$) см. DRP. 40377, Frl. I, 210 и 64441, Frl. III.

— по
уксусно
тролово
7774; по
ствий ра
См. также
H. Bunzel'a

Хи

По

57

42

57

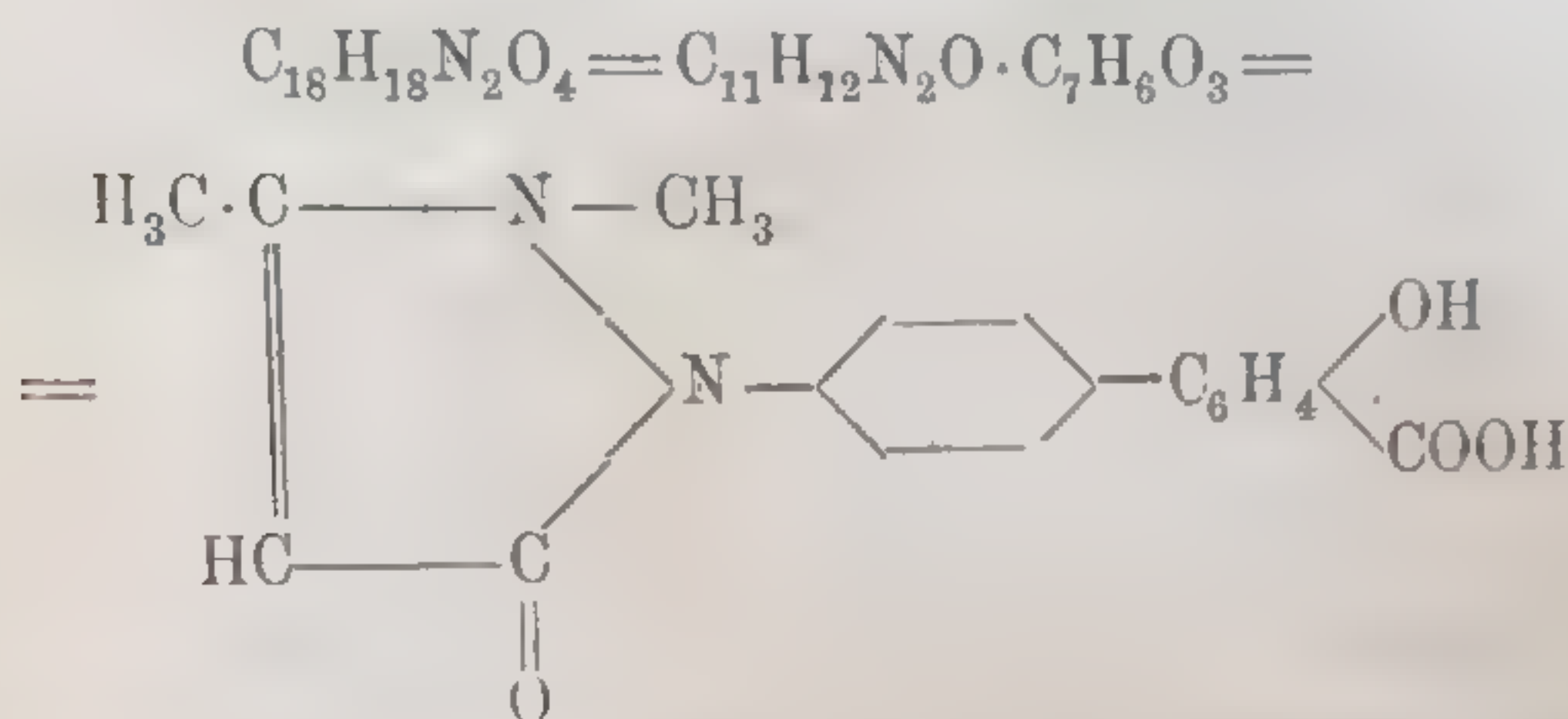
водяной
кость, за
кристалл

Сво
ский пор
пературе
Ристворь
цвет. Он
в сероугл

1) Са
раствора а
нии не оче
лициловой

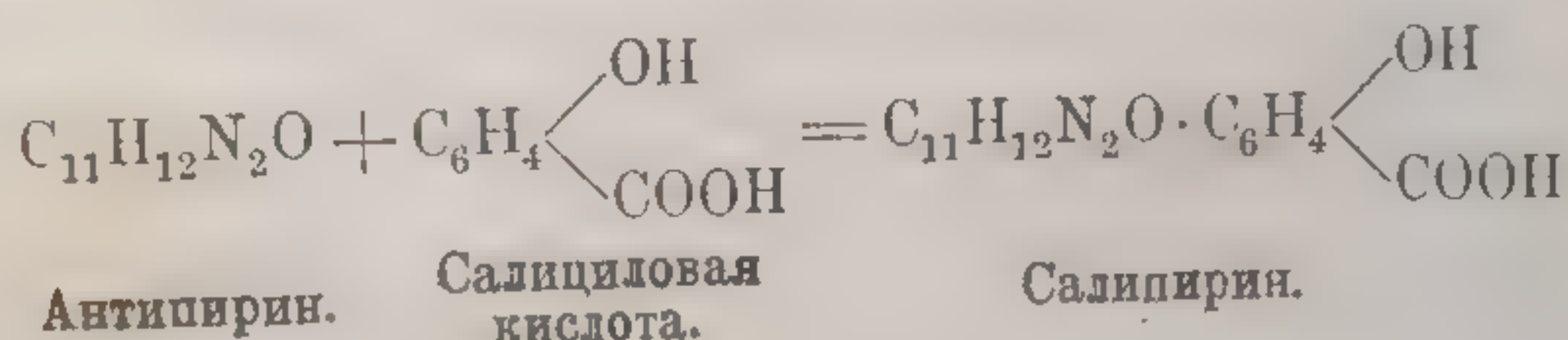
928; — получение антипирина из метилфенилгидразина и ацетоксусного эфира см. DRP. 40377; — о получении антипирина из тетроловой кислоты ($\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{COOH}$) и фенилгидразина см. DRP. 77174; получение продукта конденсации антипирина в присутствии разбавленной серной кислоты см. DRP. 72824, Frl. III, 936. — См. также книги: В. Fischer'a: Die neueren Arzneimittel, Berlin, 1893 г., стр. 229 и Н. Bunzel'a: Die kunstlichen Fiebermittel, Stuttgart, 1898 г., стр. 102—116.

39. Салипирин:



салициловокислый антипирин, antipyridinum salicylicum,
салипиразолин.

Химический процесс:



Получение:

57,7 ч. антипирина,
42,3 » салициловой кислоты.

57,7 ч. антипирина и 42,3 ч. салициловой кислоты нагревают на водяной бане, при этом смесь плавится и образует маслянистую жидкость, затвердевающую при охлаждении. Полученный продукт перекристаллизовывают из спирта¹⁾.

Свойства: Салипирин представляет бесцветный кристаллический порошок с т. пл. 92°. Он растворяется при обыкновенной температуре, приблизительно, в 200 ч. воды и в 25 ч. кипящей воды. Растворы его окрашивают синюю лакмусовую бумажку в красный цвет. Он легко растворяется в спирте, эфире и хлороформе, мало — в сероуглероде. При нагревании салипирина с серной кислотой выделяется углекислый газ.

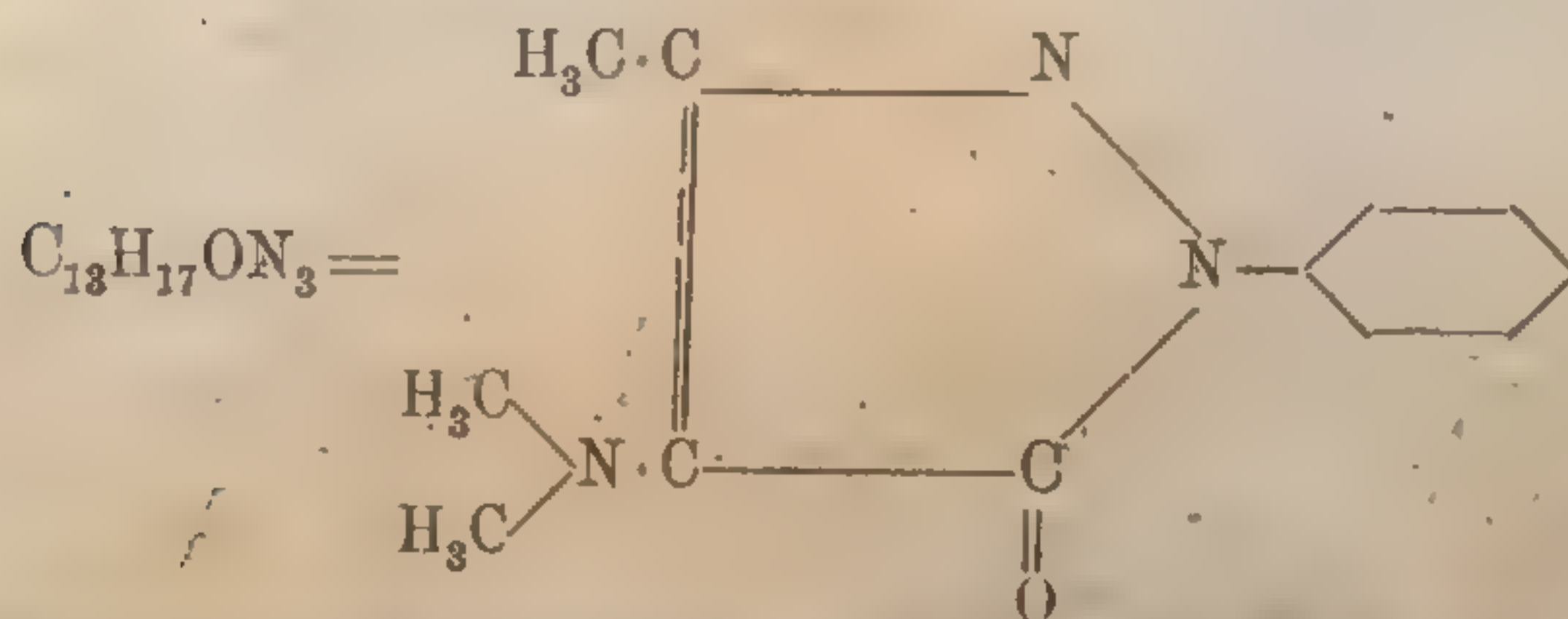
¹⁾ Салипирин получается в виде красивых кристаллов при взбалтывании водного раствора антипирина с эфирным раствором салициловой кислоты, также при смешении не очень крепкого раствора антипирина в хлороформе с эфирным раствором салициловой кислоты.

ляется салициловая кислота, при нагревании же с едким натром — антипирин.

Испытание: 1 гр. салипирина растворяют в небольшом количестве спирта и воды: полученный раствор титруют $\frac{1}{10}$ N раствором едкого натра с фенолфталеином в качестве индикатора; при этом надо употребить 30,7 куб. см. раствора едкого натра, что соответствует 42,3% салициловой кислоты.

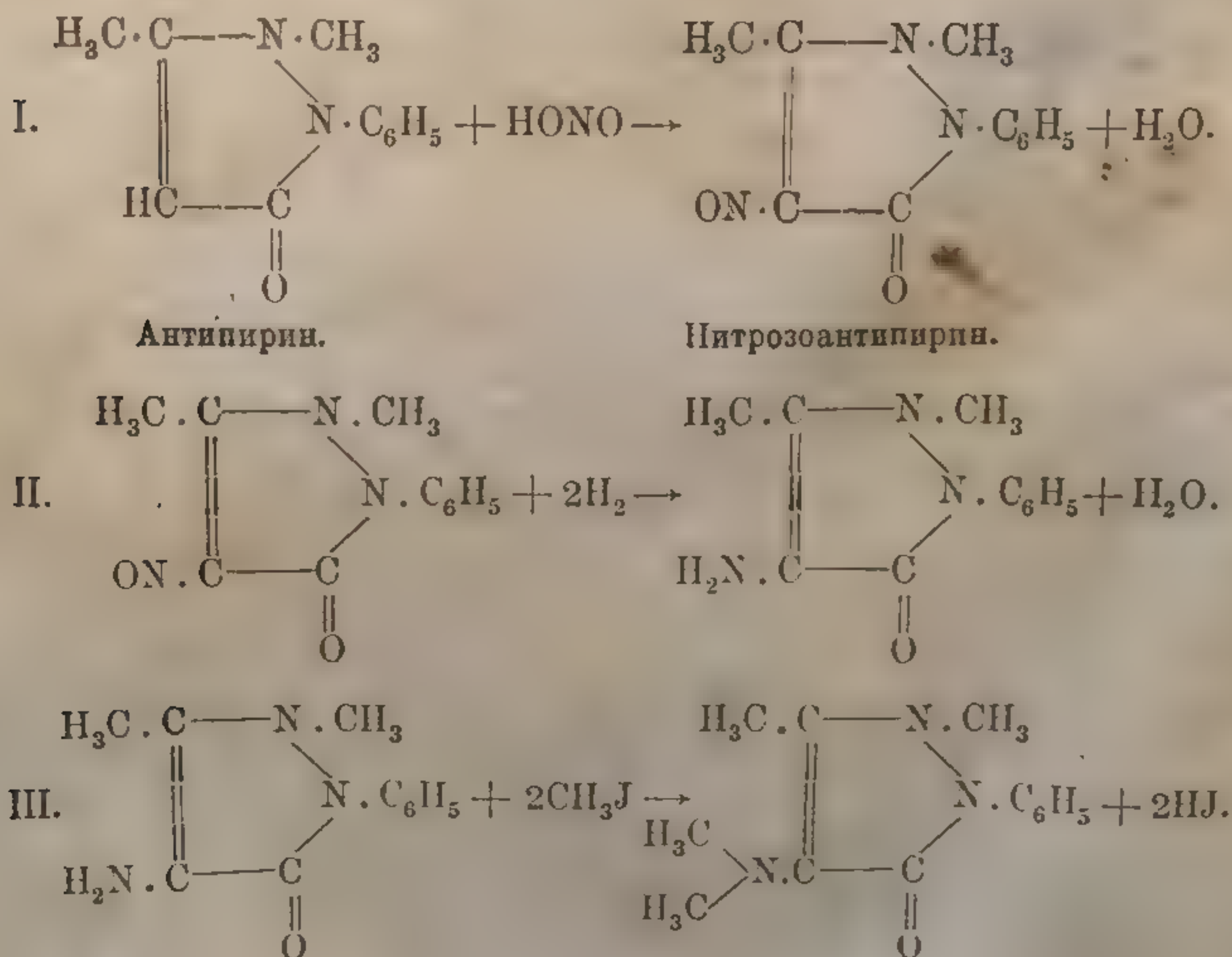
Литература: Scholvién: Pharm. Ztg. 1890, №№ 50 и 51; В. Fischer: Die neueren Arzneimittel, Berlin, 1893 г., стр. 234; Н. Bunzel, Die künstlichen Fiebermittel, Stuttgart, 1898 г., стр. 116; Pharmacopoea Helvetica, Editio Quarta, Bern, 1907 г., стр. 46.

40. Пирамидон:



Диметилами́до-диметил-фенилпиразолон; 4-диметилами́доантипирин.

Химический процесс:



I. Получение нитрозоантипирина:

94 гр. антипирина,

34,5 гр. азотистокислого натрия.

К подкисленному раствору 94 гр. антипирина приливают раствор 34,5 азотистокислого натрия. Жидкость моментально окрашивается в изумрудно-зеленый цвет; через некоторое время выделяется изонитрозоантипирин в виде зеленых кристаллов. Их отсасывают, промывают водой и высушивают в вакууме над серной кислотой.

Свойства: Нитрозоантипирин нерастворим в воде и разбавленных кислотах, растворим в щелочах и в уксусной кислоте, сравнительно хорошо растворим в спирте, трудно—в хлороформе и эфире. При нагревании до 200° изонитрозоантипирин дает вспышку.

Литература: Knorr: Ber. 17, 2039 (1884 г.).

II. Получение амидоантипирина:

217 ч. нитрозоантипирина,

2000 » 30%-ной уксусной кислоты,

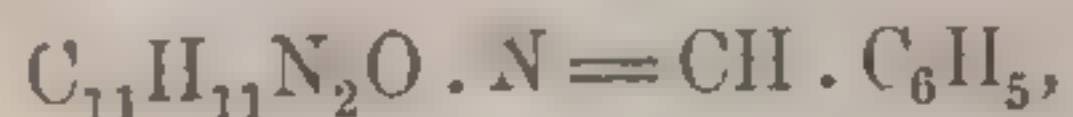
1000 » винного спирта,

цинковая пыль,

110 » бензойного альдегида,

200 » спирта.

В эмульсию, состоящую из 217 ч. нитрозоантипирина в 3000 ч. 30%-ной уксусной кислоты и 1000 ч. винного спирта медленно вносят (при охлаждении и при помешивании) цинковую пыль. Вначале жидкость окрашивается в красно-фиолетовый цвет, который переходит в слабо-желтый, после чего можно считать реакцию оконченной. Тогда жидкость отфильтровывают и вливают в раствор 110 ч. бензальдегида в 200 ч. спирта. После некоторого стояния отсасывают выделившийся бензилиденамидоантипирин:



промывают его вначале 50%-ным спиртом для удаления взятого избытка бензальдегида, а затем горячей водой для удаления цинковых солей и перекристаллизовывают из спирта, откуда он выделяется в виде блестящих желтых листочков с т. пл. 173°.

Полученный бензилиденамидоантипирин взбалтывают в делительной воронке с разбавленной соляной кислотой и эфиром (или бензолом) до тех пор, пока все не перейдет в раствор. Солянокислый раствор отделяют от эфирной (или бензольной) вытяжки бензальдегида, пропускают через него водяной пар для удаления последних следов бензальдегида и сгущают на водяной бане до получения сиропообразной жидкости, из которой по охлаждении медленно выде-

ляется в виде призм хлористоводородный амидоантипирин. При прибавлении к маточному раствору абсолютного спирта и эфира выделяется еще некоторое количество хлористоводородной соли. Для получения самого амидоантипирина можно прямо исходить из сгущенного раствора хлористоводородной соли, к которому прибавляют избыток крепкого раствора едкого натра и выделившееся основание извлекают бензолом, свободным от тиофена¹⁾). При сгущении бензольной вытяжки выкристаллизовывается 4-амидоантипирин в виде светло-желтых игл²⁾).

Свойства: 4-амидоантипирин плавится при 109° ; он трудно растворим в эфире, легко—в бензоле, спирте и воде. Пикрат амидоантипирина плавится при 144° .

Реакция на амидоантипирин: к раствору хлорной извести прибавляют едкого натра и вносят несколько кристалликов амидоантипирина; при этом раствор окрашивается в светло-красный цвет.

III. Получение 4-диметиламидоантипирина:

8,5 гр. амидоантипирина,
14 » иодистого метила,
5,5 » едкого кали,
10 куб. см. метилового спирта.

Смесь указанных продуктов нагревается в запаянных трубках в течение нескольких часов при 100° . По окончании реакции отгоняют метиловый спирт на водяной бане, остаток растворяют в воде, прибавляют едкого натра до сильной щелочной реакции и извлекают выделившееся основание бензолом. Из сгущенного бензольного раствора выделяется диметиламидоантипирин в виде кристаллической массы; ее перекристаллизовывают из смеси уксусного эфира и лигроина.

Из водного раствора, содержащего иодистоводородную соль четвертичного аммониевого основания, можно получить еще некоторое количество диметиламидоантипирина. Для этого раствор нагревают в течение 24 часов при 140° или же при 150 — 160° под давлением с эквивалентным количеством уксуснокислого натрия в водном растворе. При этом он распадается на метиловый спирт и диметиламидоантипирин. К раствору прибавляют щелочи и основание извлекают бензолом, как это выше указано.

Свойства: Диметиламидоантипирин (пирамидон) представляет бесцветные кристаллы с т. пл. 108° , легко растворяющиеся в спирте, бензоле, эфире и воде (1 : 20). Водный раствор реагирует на лакмусовую бумагу слабо щелочно.

¹⁾ См. стр. 21.

²⁾ Основание можно также перекристаллизовывать из воды (1 ч. воды на 2 ч. амидоантипирина).

Реакции: 1. При прибавлении хлорного железа к водному раствору пирамидона, слабо подкисленному соляной кислотой, получается фиолетовое окрашивание.

2. При прибавлении к водному раствору (1 : 20) пирамидона нескольких капель раствора азотнокислого серебра вначале получается фиолетовое окрашивание, но через некоторое время наступает выделение металлического серебра в виде порошка серовато-черного цвета.

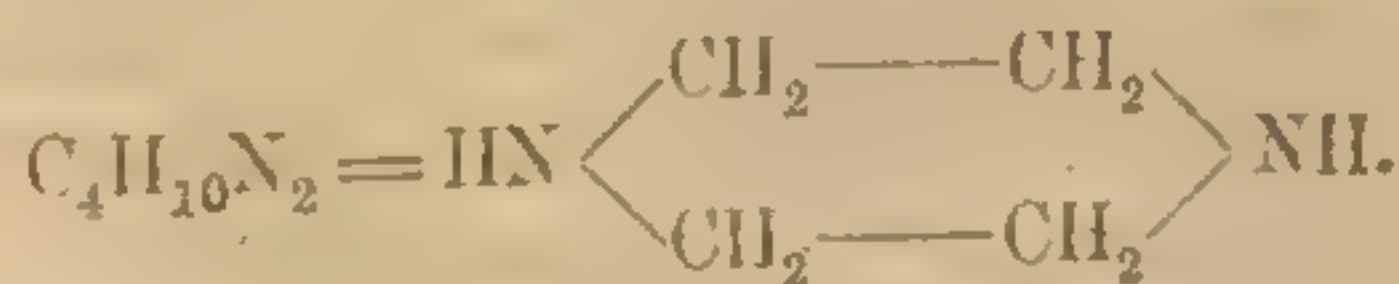
Испытание на присутствие антипирина: к раствору 0,02 гр. пирамидона в 5 куб. см. воды приливают 2 капли крепкой серной кислоты и 2 капли раствора азотистокислого натрия (1 : 9), при этом вначале появляется фиолетовое окрашивание, но оно быстро исчезает и смесь должна оставаться бесцветной. Зеленое окрашивание указывает на присутствие антипирина.

Чистота препарата узнается по его внешнему виду, точке плавления и полной летучести.

Водный раствор (1 : 20) не должен изменяться от сероводородной воды и не должен мутиться после подкисления азотной кислотой от прибавления раствора азотнокислого серебра.

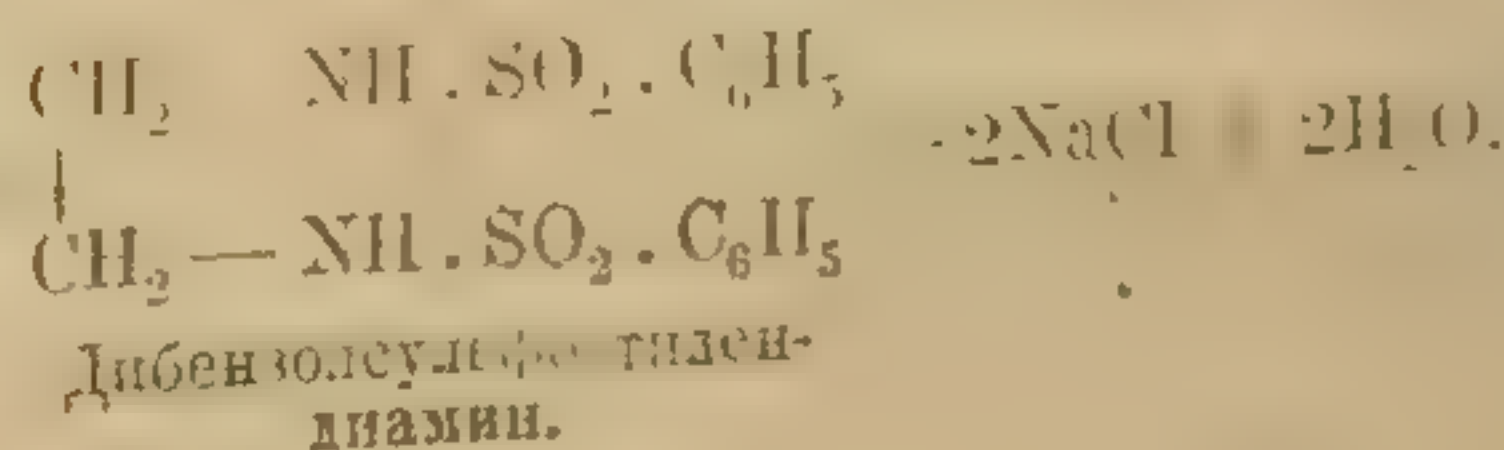
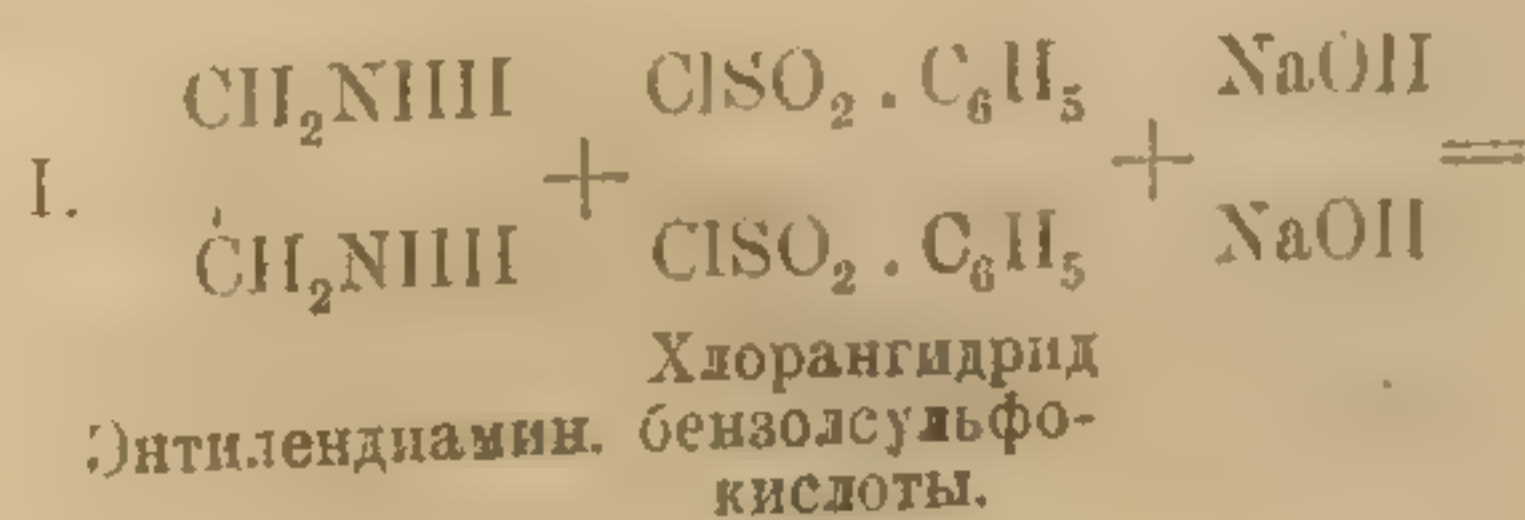
Литература: Knorr: Lieb. Ann. 293, 58, 66, Knorr: Ber. 17, 2039; DRP. 71261. 90959, 111724;—о другом способе получения пирамидона см. DRP. 184840; E. Schmidt: Lehrb. d. pharm. Chemie, стр. 1523.

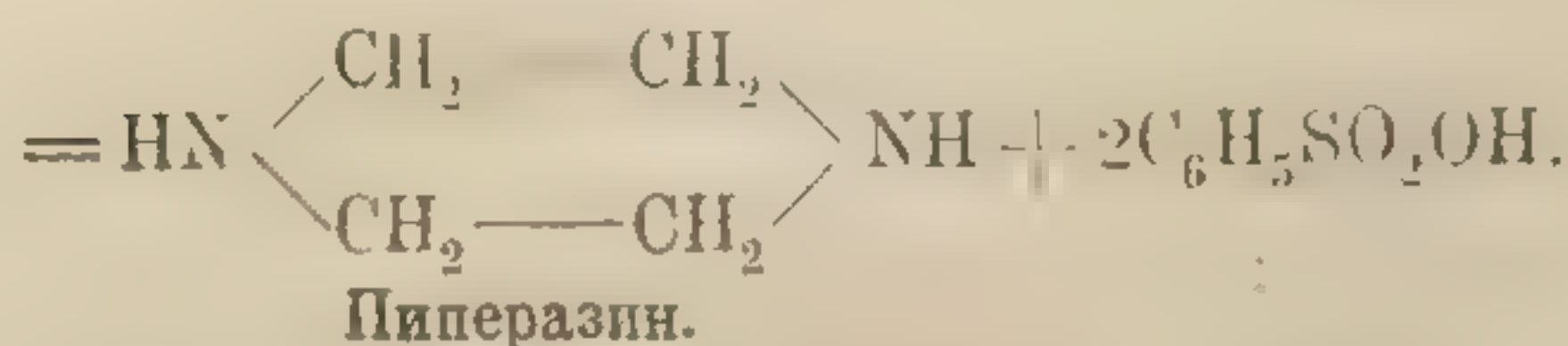
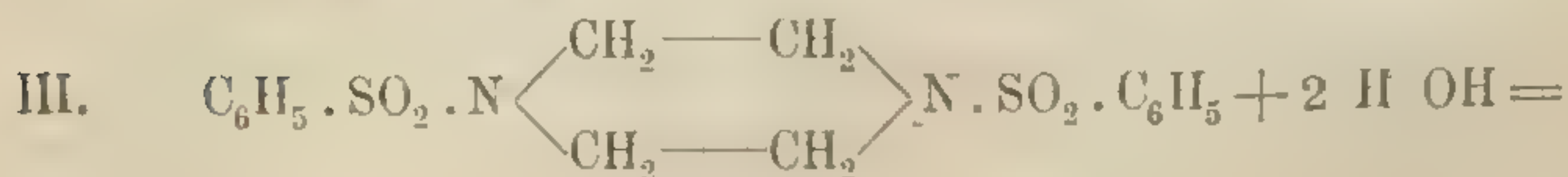
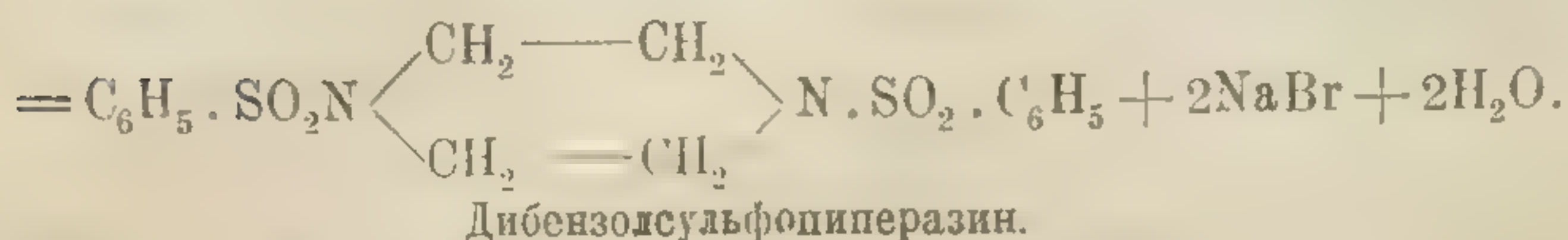
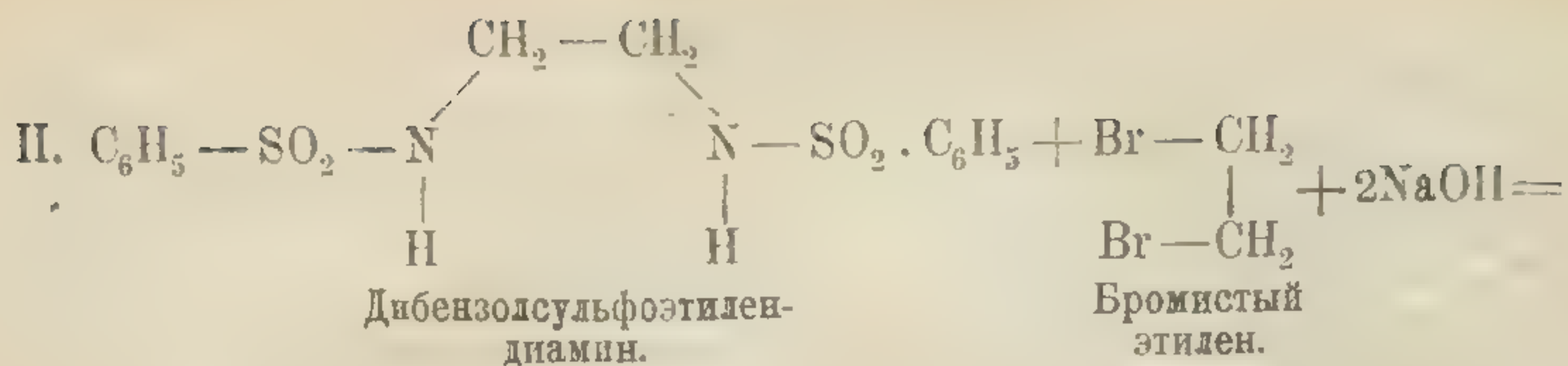
41. Пиперазин:



Диэтилендиамин, piperazinum.

Химический процесс при получении по немецкому патенту (DRP) 70055 и 70056:





I. Получение дибензолсульфоэтилендиамина:

- 6 ч. этилендиамина,
- 8 > едкого натра,
- 50 > воды,
- 35,7 > бензолсульфохлорида.

Смесь 6 частей этилендиамина, 8 частей едкого натра, 50 частей воды и 35,7 частей хлорангидрида бензолсульфокислоты нагревают при 80° при перемешивании до тех пор, пока не образуется твердая масса. Продукт отсасывают, промывают разбавленной соляной кислотой, затем водой, растворяют в разбавленном растворе едкого натра и осаждают разбавленной кислотой.

II. Получение дибензолсульфопиперазина:

- 34 ч. дибензолсульфоэтилендиамида,
- 37,6 > бромистого этилена,
- 250 > 96% спирта,
- 40 > 20% раствора едкого натра.

Растворяют 34 части дибензолсульфоэтилендиамида и 37,6 частей бромистого этилена (или 19,8 частей хлористого этилена) в 250 частях 96% спирта; смесь нагревают с обратным холодильником и приливают к ней постепенно 40 частей 20% раствора едкого натра. Нагревание продолжают до тех пор, пока жидкость не будет давать (хотя бы слабо) щелочной реакции. Когда это достигнуто, нагревание прекращают; смесь охлаждают, отсасывают выделившуюся массу, промывают

спиртом, затем горячей, разбавленной натронной щелочью и под конец опять водой. Полученный продукт плохо растворим почти во всех растворителях. Из него получается пиперазин.

III. Получение пиперазина:

10 ч. дибензолсульфопиперазида,

50 » воды или 50 частей 10—20% соляной ⁷кисл.

10 частей дибензолсульфопиперазида нагревают в автоклаве до 200—250° в течение 6 часов с 50 частями воды или с 50 частями 10—20% соляной кислоты.

По окончании нагревания к смеси прибавляют 32%-ного раствора едкого натра до щелочной реакции и выделившийся пиперазин перегоняют с перегретым паром до тех пор, пока дистиллат не даст больше осадка с раствором пикриновой кислоты. После этого отгон выпаривают с соляной кислотой. Перегонка полученной хлористоводородной соли с едким кали дает пиперазин.

Свойства: Пиперазин кристаллизуется из горячего спирта в виде бесцветных, гигроскопических листочков. Он плавится при 104°, кипит при 145—146° и имеет щелочную реакцию. Хлористоводородный пиперазин: $C_4H_{10}N_2 \cdot 2HCl + H_2O$ образует бесцветные иглы, растворяющиеся легко в воде, мало в спирте. Пиперазин представляет сильное основание; водный раствор окрашивает лакмусовую бумажку в синий цвет.

Реакции: 1. С реактивом Несслера водный раствор пиперазина дает белый осадок.

2. С хлорной ртутью—чистый белый осадок.

3. С медным купоросом—светло-синий осадок.

4. При прибавлении к раствору пиперазина, слабо подкисленному соляной кислотой, иодистого висмут-калия ¹⁾ получается кристаллический осадок пунцово-красного цвета.

Испытание: 1. На присутствие солей аммония: при прибавлении к водному раствору пиперазина реактива Несслера должен получиться белый, а не красный осадок.

2. На содержание хлористых и сернокислых солей: водный раствор пиперазина, подкисленный азотной кислотой, не должен давать осадка ни с азотнокислым серебром, ни с азотнокислым барием.

3. На примеси неорганических веществ: при нагревании в пробирке пиперазин должен возгоняться, не оставляя никакого осадка.

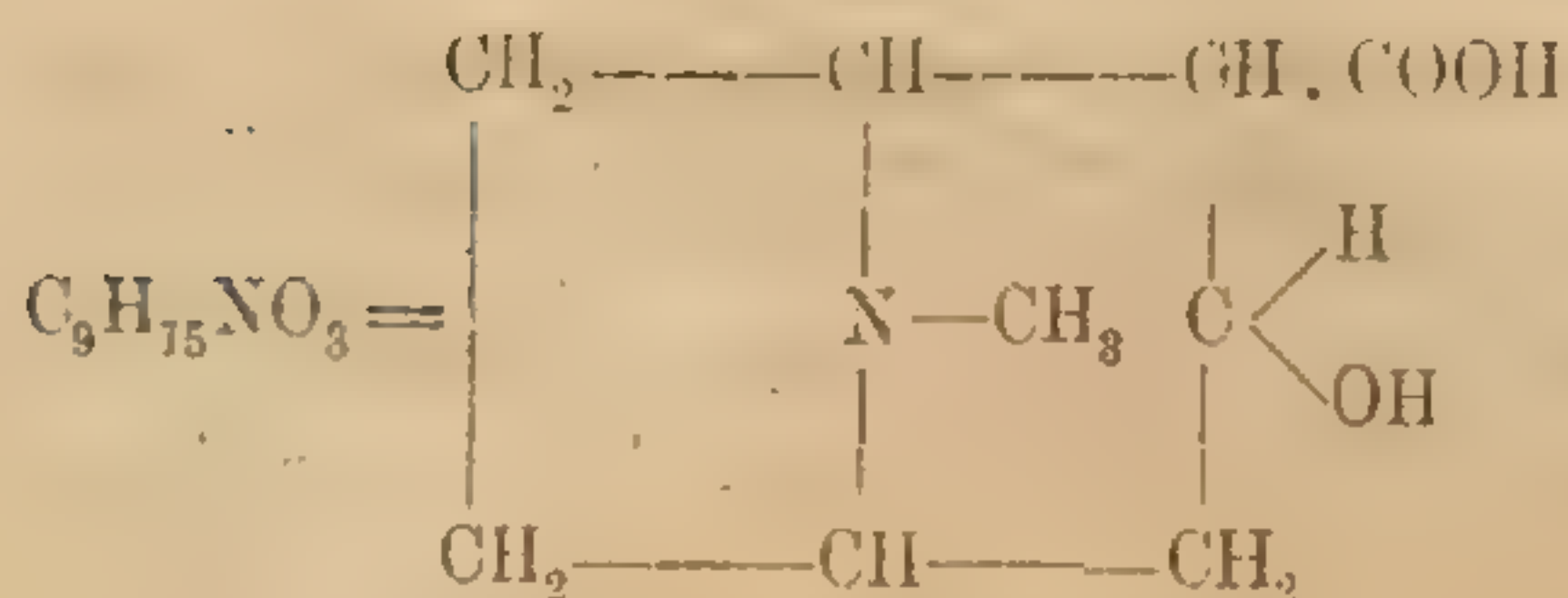
¹⁾ Для получения иодистого висмут-калия растирают кристаллический азотно-кислый висмут с крепким раствором иодистого калия, пока не наступит растворение. Тогда раствор отфильтровывают и смешивают с равным объемом крепкого раствора иодистого калия.

Литература: Ber. 24 (2); 3237; Ber. 23 (2), 3718; Ber. 23, 326. DRP. 70055; 70056. В. Fischer: Die neueren Arzneimittel, Berlin, 1893 г., стр. 202. V. Meyer и P. Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie. 2-е изд., I т., ч. 2-я, Leipzig 1903 г., стр. 241: о получении пиперазина из динитрозодифенилпиперазина (ON.C₆H₄N(CH₂.CH₂)₂.N.C₆H₄.NO). см. DRP. 74628, Fm III, 957;—получение динитрозодифенилпиперазина из дифенилпиперазина см. Morley; Ber. 12 (1879), 1795;—получение дифенилпиперазина из анилина и бромистого этилена см. ст. Bischoff'a: Ber. 22 (1889), 1778. См. также L. Vanino: Handbuch der präparativen Chemie, т. II, ч. органическая, Stuttgart 1914 г., стр. 796—797.

V. Алкалоиды.

42. Кокаин:

а) Экгонин:



Получение:

Для получения экгонина кипятят в течение 1—2 часов отбросы¹⁾, остающиеся при техническом получении кокаина, с сравнительно большим количеством соляной кислоты уд. в. 1,1—1,2. По охлаждении отфильтровывают выделившиеся органические кислоты, а фильтрат выпаривают досуха. Остаток, представляющий почти чистый хлористоводородный экгонин, промывают небольшим количеством теплого спирта. Из приготовленной таким образом соли можно получить свободный экгонин; для этого прибавляют эквивалентное количество щелочи или углекислой щелочи и выделившееся основание перекристаллизовывают из спирта.

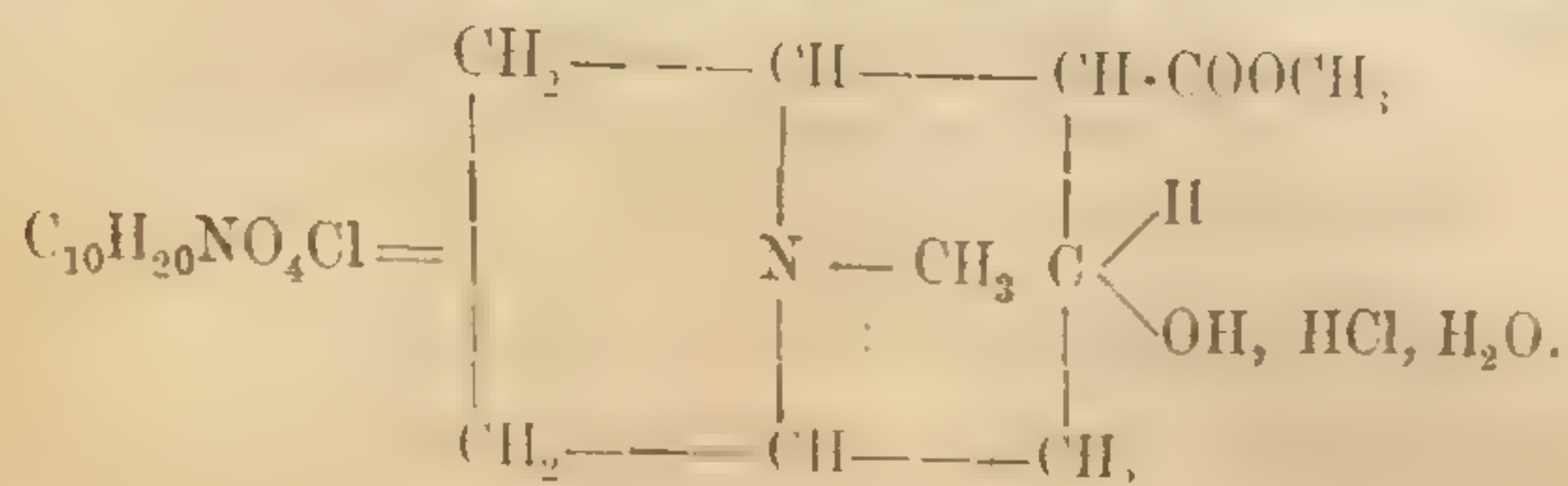
Свойства: Экгонин представляет призмы, содержащая 1 мол. кристаллизационной воды и плавящиеся после сушки (при 140°) при 205°. Вращает влево. 1 гр. экгонина растворяется при 17° в 4,6 куб. см. воды и в 67 куб. см. спирта (97%). Легко растворим в уксусном

¹⁾ Отбросы эти, главным образом, составляют циннамилкокаин, изатропилкокаин, α-труксиллин, β-труксиллин, бензол-экгонин, тропак-кокаин; все эти алкалоиды, за исключением последнего, при указанной ниже обработке дают экгонин.

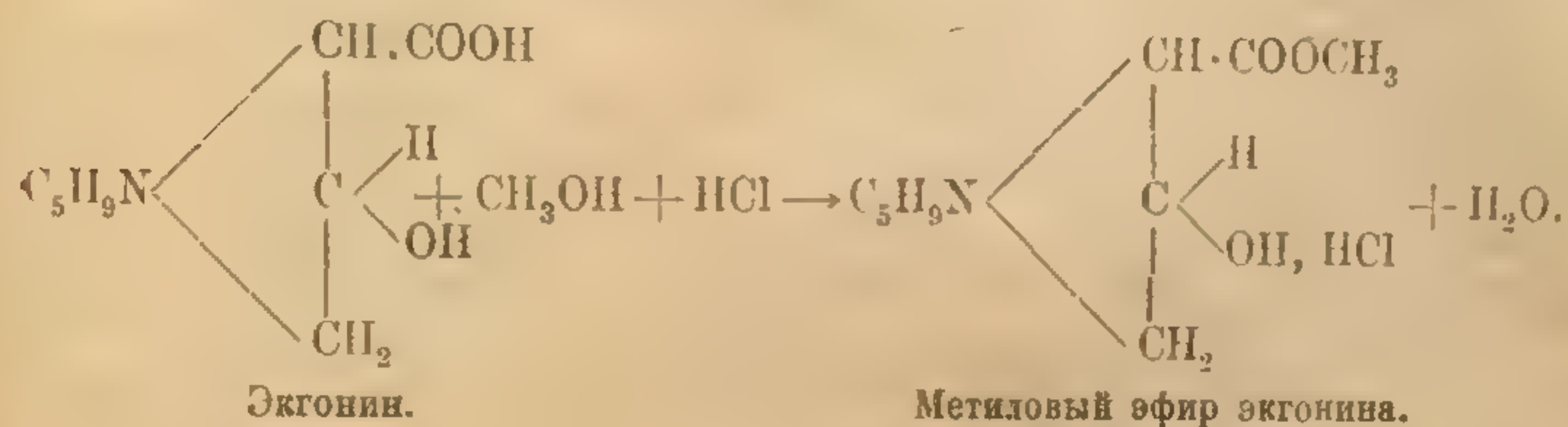
эфире, очень мало — в эфире, нерастворим в ацетоне, хлороформе и толуоле.

Литература: DRP. 47602, Frl. II, 512, Ber. 21, 3196; C. Liebermann: Ber. XXI, 2343; W. Merck, Ber. 18, 2952; о других алкалоидах, находящихся в листьях кока, см. C. Liebermann: Ber. 21, 2342, 22, 672, 2661; Hesse, Ber. 22, 655.

b) Хлористоводородный метиловый эфир экгонина:



Химический процесс:



Получение:

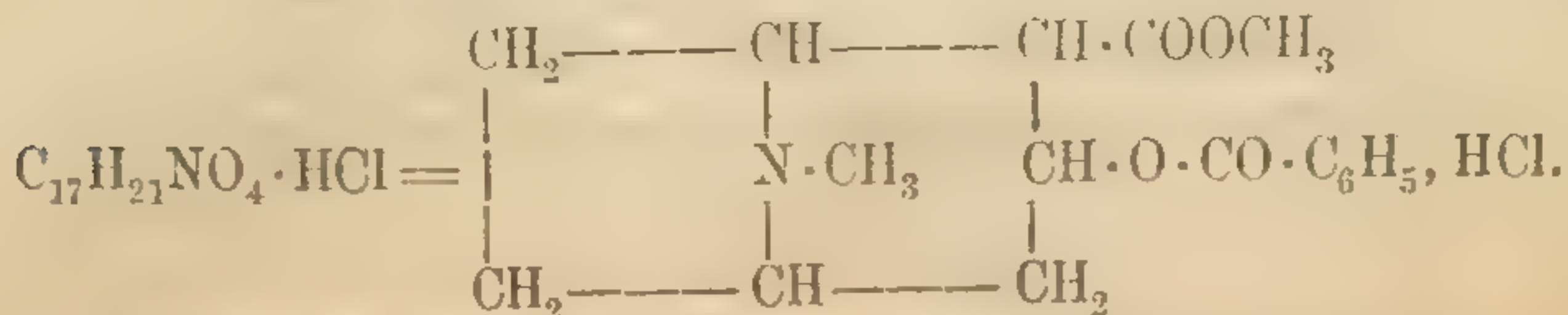
- 1 ч. хлористоводородного экгонина,
- 10 » абсолютного метилового спирта,
- сухой хлористый водород,
- 10 » эфира.

Одну часть хлористоводородного экгонина нагревают до 60° с 10 частями абсолютного метилового спирта и затем пропускают ток сухого хлористого водорода до тех пор, пока теплая жидкость не остынет, после чего в течение часа смесь еще нагревают в колбе с обратным холодильником. Затем жидкость охлаждают и прибавляют 10 ч. эфира; при этом выкристалливается хлористоводородная соль метилового эфира экгонина; непрореагировавший же экгонин остается в растворе. Выделившийся эфир отфильтровывают, промывают небольшим количеством обыкновенного эфира, высушивают и перекристаллизовывают из спирта, при чем он выделяется в виде великолепных призм, содержащих кристаллизационную воду и плавящихся при 212° с разложением.

Свойства: Хлористоводородная соль метилового эфира экгонина трудно растворима в абсолютном спирте, эфире, бензоле и бен-

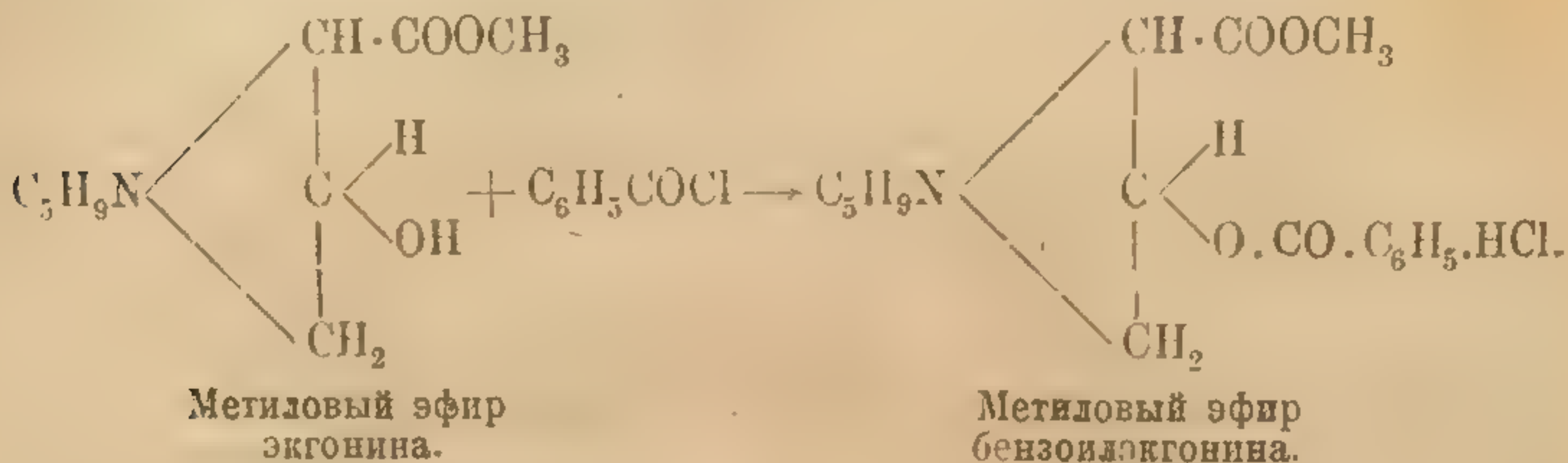
зине, в воде — хорошо растворима. Щелочи эфир очень легко омыляют, при чем образуются экгонин и метиловый спирт; крепкие минеральные кислоты также его омыляют при нагревании.

с) Хлористоводородный кокаин:



Метиловый эфир бензоилэкгонина; *cocainum hydrochloricum*.

Химический процесс:



Получение:

- 1 ч. хлористоводородной соли метилового эфира экгонина,
- 1 > хлористого бензоила,
- 10 > воды.

Одну часть измельченной хлористоводородной соли метилового эфира экгонина нагревают в течение нескольких часов на кипящей водяной бане с 1 ч. хлористого бензоила до тех пор, пока смесь не сплавится и не прекратится выделение хлористого водорода. Тогда еще жидкую массу вливают в сосуд, содержащий 10 частей воды. При этом выделяется бензойная кислота; ее отфильтровывают и промывают водой. К фильтрату приливают раствор соды и выделившийся кокаин промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из спирта или из петролейного эфира.

Хлористоводородная соль кокаина получается следующим образом чистый кокаин растворяют в небольшом количестве крепкого спирта и раствор нейтрализуют спиртовой соляной кислотой; при этом выкристаллизовывается хлористоводородная соль. Ее сушат в вакууме и затем перекристаллизовывают из смеси абсолютного спирта и эфира. Для получения хлористоводородной соли в больших количествах основание (кокаин) точно нейтрализуют разбавленной соляной кислотой, затем выпаривают в вакууме и остаток перекристаллизовывают из смеси спирта с эфиром.

Свойства: Кокаин образует большие, бесцветные призмы, плавящиеся при 95°. Он растворяется в 700 ч. воды при 12°, легко растворимы в спирте, хлороформе и эфире. Растворы эти вращают плоскость поляризации влево.

Хлористоводородная соль кокаина, применяемая в медицине, представляет бесцветные призмы или блестящие листочки, не содержащие кристаллизационной воды, плавящиеся при 183°, легко растворяющиеся в воде (с нейтральной реакцией) и в спирте. Она растворяется в 0,75 ч. холодной воды и кристаллизуется из нее с 2 молекулами кристаллизационной воды.

Реакции: 1. По прибавлении к 5 куб. см. раствора хлористоводородной соли кокаина 2 куб. см. насыщенного раствора марганцовокислого калия получается фиолетовый осадок марганцовокислого кокаина.

2. При нагревании небольшого количества соли со спиртовой щелочью моментально появляется своеобразный запах этилового эфира бензойной кислоты.

3. Несколько капель кокаина или его хлористоводородной соли смешивают с 2—3 куб. см. хлорной воды и приливают несколько капель 5%-ого раствора хлористого палладия; при этом получается красивый осадок красного цвета, нерастворимый в спирте и эфире; растворимый в серноватистокислом натрии.

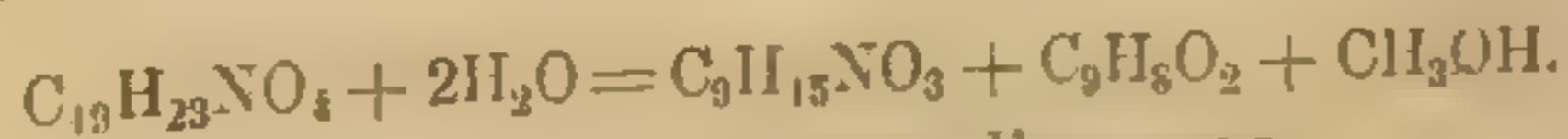
4. Водный раствор соли, подкисленный азотной кислотой, дает с раствором азотнокислого серебра белый осадок хлористого серебра.

Испытание: 1. На содержание неорганических примесей: при сжигании 0,2 гр. хлористоводородной соли кокаина не должно оставаться никакого остатка.

2. На присутствие посторонних органических веществ: при растворении 0,1 гр. соли, как в 1 куб. см. крепкой серной кислоты, так и в 1 куб. см. азотной кислоты, не должно получаться окрашивания. В случае примеси морфина при прибавлении азотной кислоты получается красное окрашивание.

3. На примесь циннамилкокаина¹⁾: раствор 0,1 гр. соли в 5 куб. см. воды после прибавления 5 капель слабой серной кислоты и 10 капель раствора марганцовокалиевой соли (1:1000) не должен в течение 15 минут обесцвечиваться. Если циннамилкокаин присутствует

¹⁾ Циннамилкокаин представляет эфир коричной кислоты эконоина: $C_8H_{13}(O \cdot CO \cdot CH=CH \cdot C_6H_5)$ $(CCOO \cdot CH_3)N$; он кристаллизуется из петролейного эфира с т. пл. 121°. При нагревании с соляной кислотой он разлагается по следующему уравнению:



Эконоин. Коричная
кисл.

в больших количествах, то прибавляют большие количества раствора марганцовокислого калия. При этом можно, приблизительно, узнать количество примесей, считая, что каждая капля 1%-ного раствора марганцовокислого калия соответствует 0,4% примесей побочных алкалоидов.

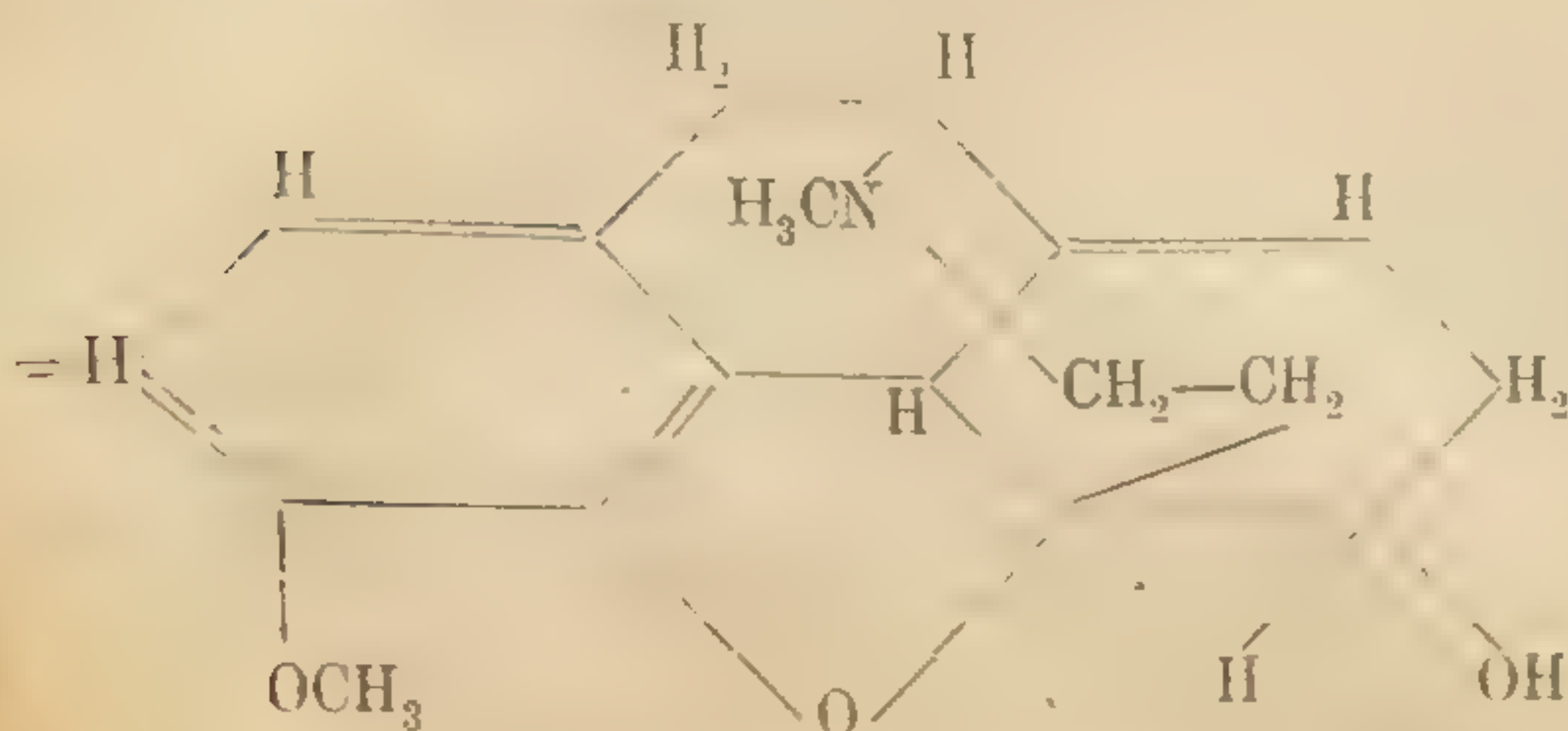
4. На присутствие изатропилококаина¹⁾ и других посторонних оснований: Проба Мак Лагана (Mac Lagan). Растворяют 0,1 гр. соли в 80 куб. см. воды и приливают не взбалтывая 2 куб. см. смеси (9 ч. воды и 1 ч. 10%-ого аммиака); оставляют спокойно стоять, при чем в течение часа не должно появляться мути; если потом потереть стенки сосуда, в котором помещена жидкость, стеклянной палочкой, то при энергичном помешивании должен быстро выделиться кристаллический осадок свободного кокаина, но жидкость должна оставаться прозрачной. Кристаллизация наступает не скоро, если испытуемая соль загрязнена. Если при прибавлении аммиака появляется белая муть, то это указывает на присутствие изатропилококаина, труднее растворимого в аммиаке, чем кокаин.

5. На содержание кристаллизационной воды: при нагревании до 100° небольшого количества соли не должно убывать в весе больше, чем 1,3%.

Литература: A. Einhorn и O. Klein: Ber. 21 (2). 3336 (1888); DRP. 47713. W. Merck и Skraup: Mon. 6, 556 (1885); Merck: Ber. 18 (2), 29, 53 (1885); Einhorn: Ber. 21, (I), 47 (1888). — Liebermann и Giessel: Ber. 21, 3196; Hesse: Lieb. Ann. 271, 184 (1892); — о структуре кокаина см. ст. Willstätter'a: Ber. 30, (III), 2679 (1897) Ber. 31, (II), 1534, 2498 (1898); Ber. 31 (I), 1212; (III), 2655 (1898). — О получении г-кокаина см. ст. Willstätter'a: Lieb. Ann. 326, 42, (1903), — См. ст. A. Einhorn'a: Lieb. Ann. 311, 26 и 154 (1900), о связи между строением органических веществ и физиологическим действием. — См. также L. Spiegel. Chemische Konstitution und physiologische Wirkung, Stuttgart, 1909 г.; — Tournеau: Ueber die Lokalanästhetica: Chem. Ztg. 1909, 614; — O. Gross и C. Hartung: Ueber Narkotica und Lokalanästhetika: Ar. Pth. 64, 67 (1910); Cbl. 1911, I, 417. — F. J. Leiter и T. Enger: Zur Identifizierung von Cocain und seinen Substitutionsprodukten: Cbl. 1911, II, 54. — Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der organischen Chemie von Brühl, ч. 6, Braunschweig, 1901 г., стр. 108—136. E. Schmidt: Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, Braunschweig, 1911 г., стр. 1684; — B. Fischer: Die neueren Arzneimittel, Berlin, 1893 г., стр. 250. — Julius Schmidt, Die Alkaloidchemie in den Jahren 1907—1911, Stuttgart, 1911 г., стр. 52. — Российская Фармакопея, шестое издание, Петроград, 1910 г., стр. 117; — Pharmacopoea Helvetica, Editio Quarta, Deutsche Ausgabe; Bern, 1907 г., стр., 103. Ber. 1918 г., 40, стр. 235.

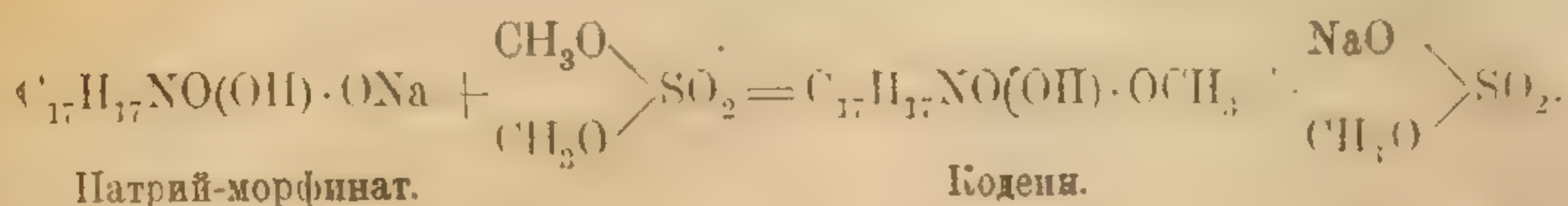
¹⁾ Изатропилококаин: $C_{17}H_{21}NO_4$ также содержится в листьях кока: он легко растворим в спирте и эфире и отличается от кокаина своей растворимостью в лигнине и в растворе аммиака.

43. Кодеин¹⁾: $C_{18}H_{21}NO_3 =$



Метилморфин²⁾, codeinum.

Химический процесс:



Получение:

- 100 ч. морфия,
- 8,5 » металлического натрия,
- 700 » метилового спирта,
- 41,6 » диметилсульфата.

Растворяют 8,5 ч. металлического натрия в 700 ч. метилового спирта, туда же прибавляют 100 ч. морфия и к раствору приливают небольшими порциями при постоянном помешивании 41,6 ч. диметилсульфата. По прибавлении всего количества смесь еще некоторое время продолжают помешивать и, наконец, слегка подогревают на водяной бане. Затем нейтрализуют соляной кислотой и отгоняют спирт; остаток растворяют в воде, а из раствора кодеина можно выделить 2 методами:

1. Прибавляют избыток разбавленного раствора едкого натра; при этом выделяется кодеин, почти нерастворяющийся в щелочи; непрореагировавший же морфин остается в растворе, откуда его можно выделить обратно.

2. К раствору прибавляют аммиака; при этом выделяется неизменившийся морфин, а из фильтрата кодеин извлекают бензолом.

¹⁾ Кодеин готовит Госуд. Химико-Фарм. Завод № 1.

²⁾ См. структуру морфия по Кнорру стр. 279.

Полученный по первому или второму способу кодеин перекристаллизовывают из эфира, содержащего воду, откуда он выделяется в виде белых кристаллов, заключающих одну молекулу кристаллизационной воды, с т. пл. 155° .

Свойства: Кодеин растворяется при 15° в 118 ч. ¹⁾, при 100° в 15 ч. воды, образуя жидкость, реагирующую сильно щелочно и вращающую плоскость поляризации влево. В спирте, эфире, амилловом спирте, хлороформе, бензоле и сероуглероде кодеин, содержащий воду, легко растворим, но очень мало — в петролейном эфире. В водном аммиаке он также растворим, как в воде, но почти нерастворим в растворах едкого кали и натра.

Реакции: 1. Кодеин растворяют в чистой крепкой серной кислоте; раствор нагревают до 150° и по охлаждении приливают каплю азотной кислоты; при этом появляется, вследствие образования апоморфина, кроваво-красное окрашивание.

2. При нагревании кодеина с чистой крепкой серной кислотой, к которой предварительно было прибавлено самое ничтожное количество раствора хлорного железа (одна капля раствора хлорного железа уд. в 1,28 на 100 гр. серной кислоты), раствор окрашивается в синевато-фиолетовый цвет ²⁾.

3. При слабом нагревании раствора кодеина в крепкой серной кислоте с двумя или тремя каплями крепкого раствора тростникового сахара жидкость окрашивается в красивый пунцово-красный цвет.

Испытание: 1. На присутствие морфина: свеже приготовленный раствор крупинки железосинеродистого калия $[K_2Fe(CN)_6]$ в 10 куб. см. воды, смешанный с каплей раствора хлорного железа, не должен тотчас же синеть от прибавления 1 куб. см. водного раствора кодеина (1:100) ³⁾.

2. На содержание наркотина и др.: 0,1 гр. измельченного кодеина должна растворяться без окраски в 10 куб. см. чистой крепкой серной кислоты.

3. На неорганические примеси: при сжигании кодеин должен сгорать без остатка.

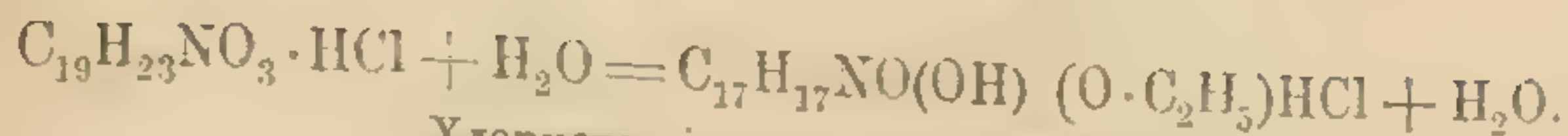
Чистота кодеина также узнается по внешнему виду, растворимости в воде и в эфире (1:10).

¹⁾ По другим литературным указаниям 1 ч. кодеина растворяется в 80 ч. воды при 15° .

²⁾ Если серная кислота содержит ничтожное количество селенистой кислоты, то при этой реакции получается только зеленое окрашивание.

³⁾ См. реакции на морфин стр. 280.

44. Дионин:



Хлористоводородный этилморфин.

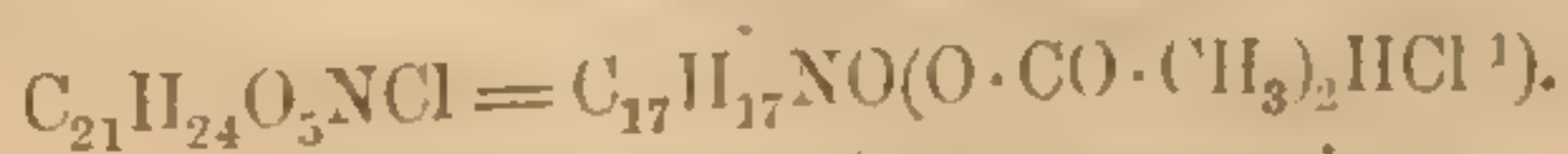
Он получается тем же путем, как и кодеин, только вместо диметилсульфата берут диэтилсульфат. Выделенный после прибавления щелочи этилморфин перекристаллизовывают из воды, откуда он выделяется в виде блестящих кристаллов с т. пл. 93°. Его также можно перекристаллизовывать из эфира. Этилморфин растворяется в 290 ч. воды; в спирте, эфире и хлороформе он легко растворим.

Хлористоводородный этилморфин (дионин) представляет белый кристаллический порошок, растворяющийся в 7 ч. воды и 1,5 ч. спирта.

Испытание дионина: Чистота препарата узнается по внешнему виду, по легкой и полной растворимости в воде и по точному содержанию кристаллизационной воды. На содержание морфина, наркотина и неорганических примесей он испытывается так же, как и кодеин.

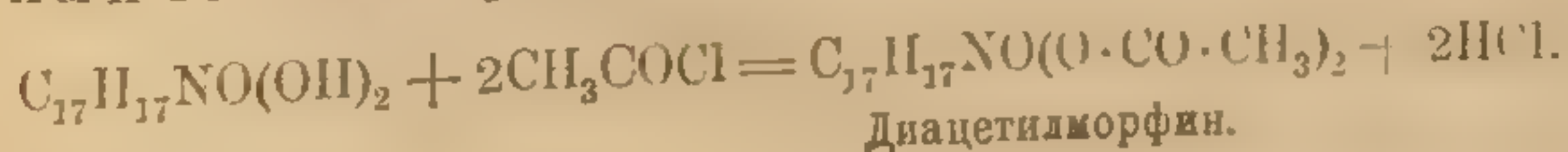
Литература: DRP. 102634; Frl. V, 807; Winther, I. 11037.—О получении кодеина из CH_3I и морфина см. Grimaux: Ann. de chim. phys. (5) 27. 274 и 278.—Hesse: Lieb. Ann. 222, 210.—О получении кодеина или дионина при действии метилсерной кислоты или этилсерной кислоты на щелочный раствор морфия см. DRP. 39887, Winther, I, стр. 1036.—О метилировании морфина триметилфосфатом см. DRP. 107225, Winther, I т. стр. 1037.—О метилировании морфина свободным диазометаном или нитрозометилуретаном см. DRP. 92789, 95644, 96145; Frl. 805, 806; Winther, I т. 1036;—О диазометане см. ст. Pechmann'a: Ber. 28, 853;—Об алкилировании морфина четвертичными аммониевыми основаниями см. DRP. 247180. Frl. X, стр. 1215; Alfred Hield: Les Alkaloides de l'opium, Paris, 1894 г., стр. 58—84; а также ст. В. М. Родионова и С. И. Каневской. К вопросу о метилировании, журнал Научн. Химико-Фарм. Инст. ВСНХ. 1921 г.

45. Героин:



Хлористоводородный диацетилморфин.

Химический процесс:



Диацетилморфин.

Получение:

28,5 гр. безводного морфина,
32 > хлористого ацетила.

¹⁾ См. структуру морфина стр. 279.

В колбе с обратным холодильником нагревают 28,5 гр. измельченного безводного морфина с 32 гр. хлористого ацетила. После отгонки взятого избытка хлористого ацетила продукт реакции растворяют в воде, к раствору прибавляют соды и выделившийся осадок отсасывают, промывают, высушивают и, наконец, перекристаллизовывают из уксусного эфира. Полученный таким образом чистый диацетилморфин растворяют в спирте и раствор нейтрализуют соляной кислотой; при этом выделяется хлористоводородный диацетилморфин (героин).

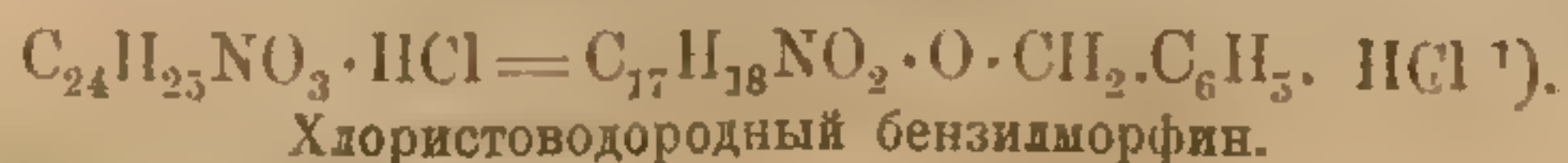
Свойства: Диацетилморфин кристаллизуется из уксусного эфира в виде маленьких блестящих призм с т. пл. 169°. Водой он омыляется, давая α -ацетилморфин, едким кали—морфин и уксусную кислоту.

Хлористоводородный диацетилморфин (героин) образует бесцветные иглы или белый кристаллический порошок горького вкуса. Он легко растворим в воде с кислой реакцией, трудно—в спирте, совсем нерастворим в эфире. Плавится при 230°. При кипячении с водой он разлагается на морфин и уксусную кислоту; процесс разложения идет быстрее при кипячении с разбавленными кислотами или едкими щелочами. Поэтому хлористоводородный диацетилморфин дает все реакции морфина во всех тех случаях, когда может наступить омыление. Однако хлорное железо в водных растворах не дает синего окрашивания; также не сразу появляется синее окрашивание со смесью растворов железосинеродистого калия и хлорного железа; таковое окрашивание появляется лишь после долгого стояния.

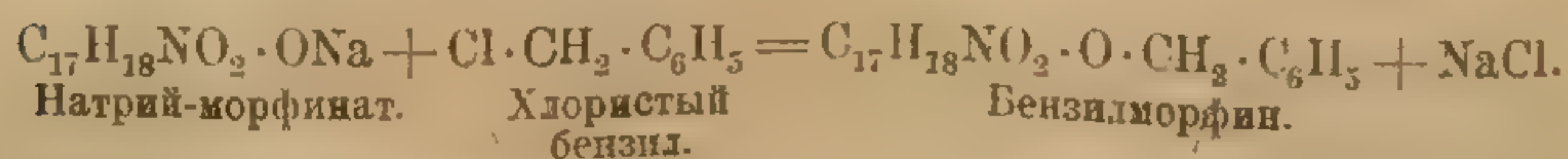
Испытание: Чистота героина узнается по внешнему виду, по т. пл. и по легкой растворимости в воде. Водный раствор героина (1:50) не должен давать мути ни с раствором хлористого бария, ни с разбавленной серной кислотой.

Литература: Hesse: Lieb. Ann: 222, 205, (1884); Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der organischen Chemie von Bühl, Braunschweig, 1901 г., стр. 338; E. Schmidt: Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, стр. 1716.

46. Перонин:



Химический процесс:



¹⁾ См. структуру морфина, стр. 279.

Получение:

- 30 ч. морфия,
- 7 » этилата натрия,
- 13 » хлористого бензила.
- 500—600 ч. спирта.

Вышеуказанные количества нагреваются на водяной бане в колбе с обратным холодильником до тех пор, пока больше нельзя заметить выделения хлористого натрия. Тогда жидкость отфильтровывается от последнего, и к фильтрату прибавляют соляной кислоты, переводя полученный таким образом бензилморфин в трудно растворимую хлористоводородную соль его. После перекристаллизации из воды она получается в чистом виде.

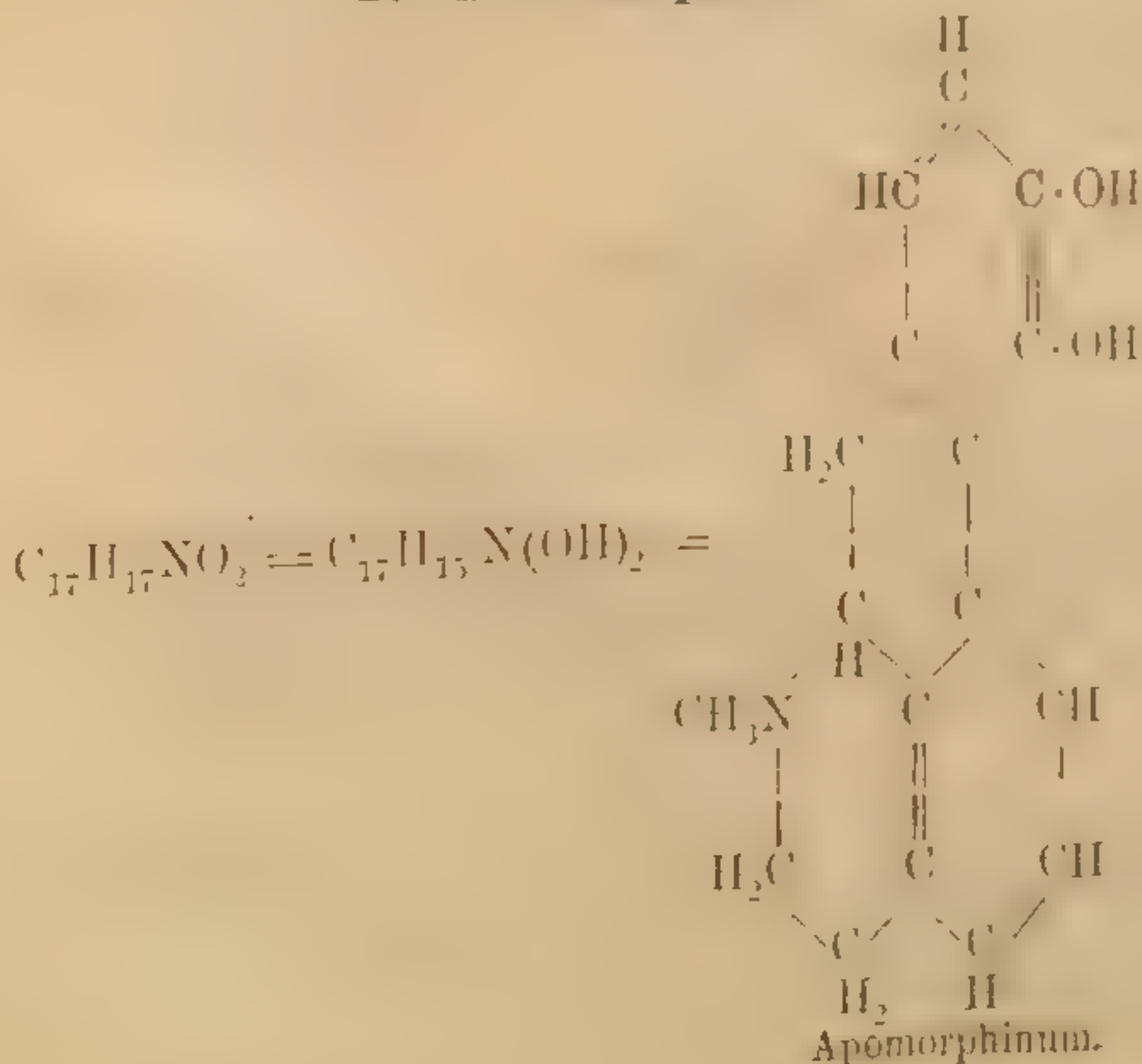
Свойства: Хлористоводородный бензилморфин образует бесцветные, блестящие иголки, трудно растворимые в абсолютном спирте, немного легче растворимые в воде.

Бензилморфин получают при прибавлении к раствору его хлористоводородной соли избытка щелочи; выделившееся основание извлекают эфиром или хлороформом. По испарении растворителя выкристаллизовывается бензилморфин в виде блестящих призм, мало растворимых в воде, легко—в спирте, эфире, бензоле.

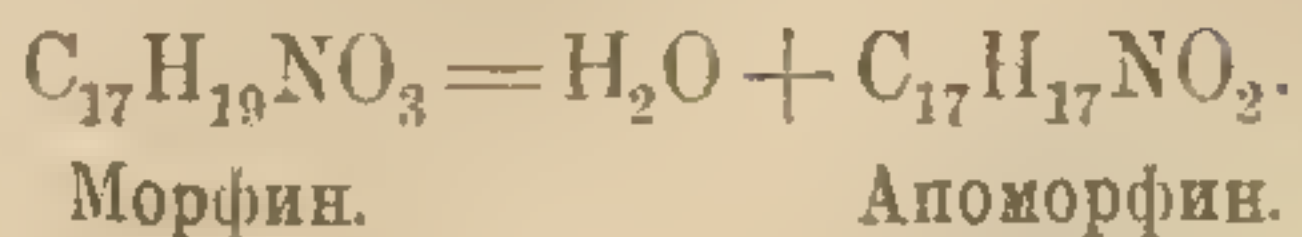
Бензилморфин не дает в нейтральном растворе с хлорным железом синего окрашивания, как это дает морфин. С большинством органических кислот бензилморфин образует легко растворимые аморфные соли.

Литература: DRP. 91813, Frl. т. IV, 1245; Winther, т. I, 1038; Schmidt: Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, 1911 г., стр. 1728.

47. Апоморфин:



Химический процесс:



Получение:

1 ч. чистого морфина,
10 > 25%-ной соляной кислоты.

1 ч. чистого морфина и 10 ч. 25%-ной соляной кислоты нагревают в запаянной трубке в течение 2—3 часов при 140—150°. По охлаждении к содержимому трубки прибавляют избыток двууглекислого натрия и жидкость быстро взбалтывают (при возможном отсутствии воздуха) с эфиром или хлороформом. При этом неизменившийся морфин остается нерастворенным. К раствору апоморфина в эфире или хлороформе приливают небольшое количество крепкой соляной кислоты и выделившуюся хлористоводородную соль перекристаллизовывают из небольшого количества горячей воды. Из очищенной таким образом хлористоводородной соли выделяют свободное основание, прибавив к раствору соли двууглекислой соды.

Свойства: Апоморфин представляет чистый белый порошок, трудно растворимый в воде, сравнительно легко растворимый в спирте, эфире и хлороформе. В апоморфине 2 гидроксильные группы фенольного характера¹⁾; это обуславливает легкую его растворимость в едких щелочах. На воздухе он изменяется, окрашиваясь в зеленый цвет. Водные или спиртовые растворы чистого апоморфина бесцветны: на воздухе же они тоже окрашиваются в зеленый цвет. По своим химическим свойствам апоморфин относится как двухатомный фенол: он, так же как и морфин, является производным фенантрена (C₁₄H₁₀).

Реакции: 1. Раствор апоморфина окрашивается от хлорного железа сначала в розовато-красный, затем фиолетовый и, наконец, в черный цвет.

2. По прибавлении к щелочному раствору апоморфина хлористого бензоила выделяются бесцветные иглы дибензоилапоморфина — C₁₇·H₁₅N·(O·CO·C₆H₅)₂ — с т. пл. 156—158°.

Свойства хлористоводородного апоморфина (ароморфинум hydrochloricum): полученная по выше указанному способу хлористоводородная соль представляет белые, блестящие листочки с нейтральной реакцией, растворяющиеся при 15° в 50 ч. воды, в 40 ч. 90%-ного спирта, почти нерастворимые в эфире и хлороформе.

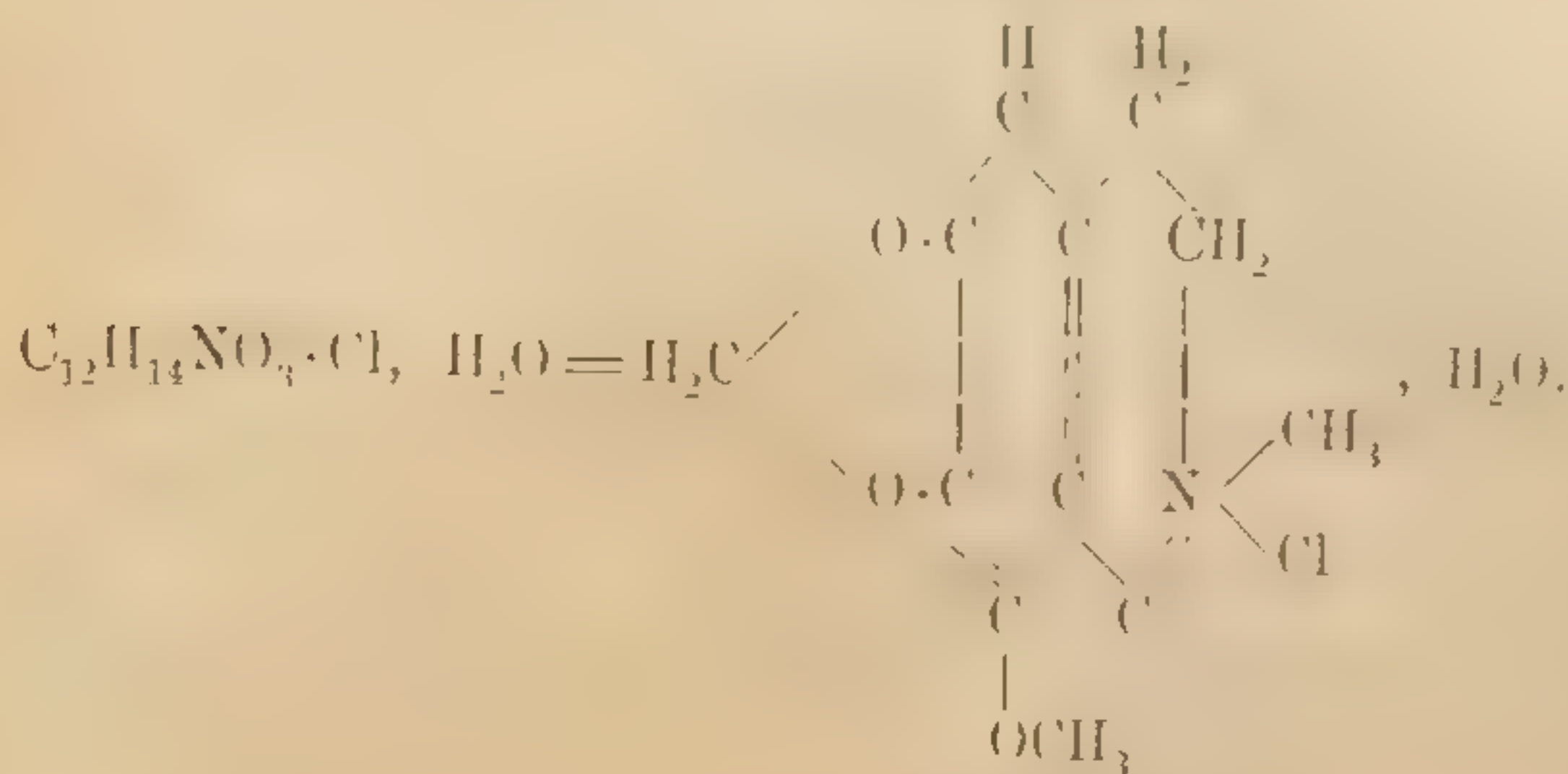
Испытание: Чистота хлористоводородного апоморфина узнается прежде всего по внешнему виду. Свеже приготовленный водный раствор его должен быть прозрачным, бесцветным или только слегка

¹⁾ См. выше структуру.

окрашенным и реагировать нейтрально. Препарат, водный раствор (1:100) которого окрашен в смарагово-зеленый цвет, не годится к употреблению.

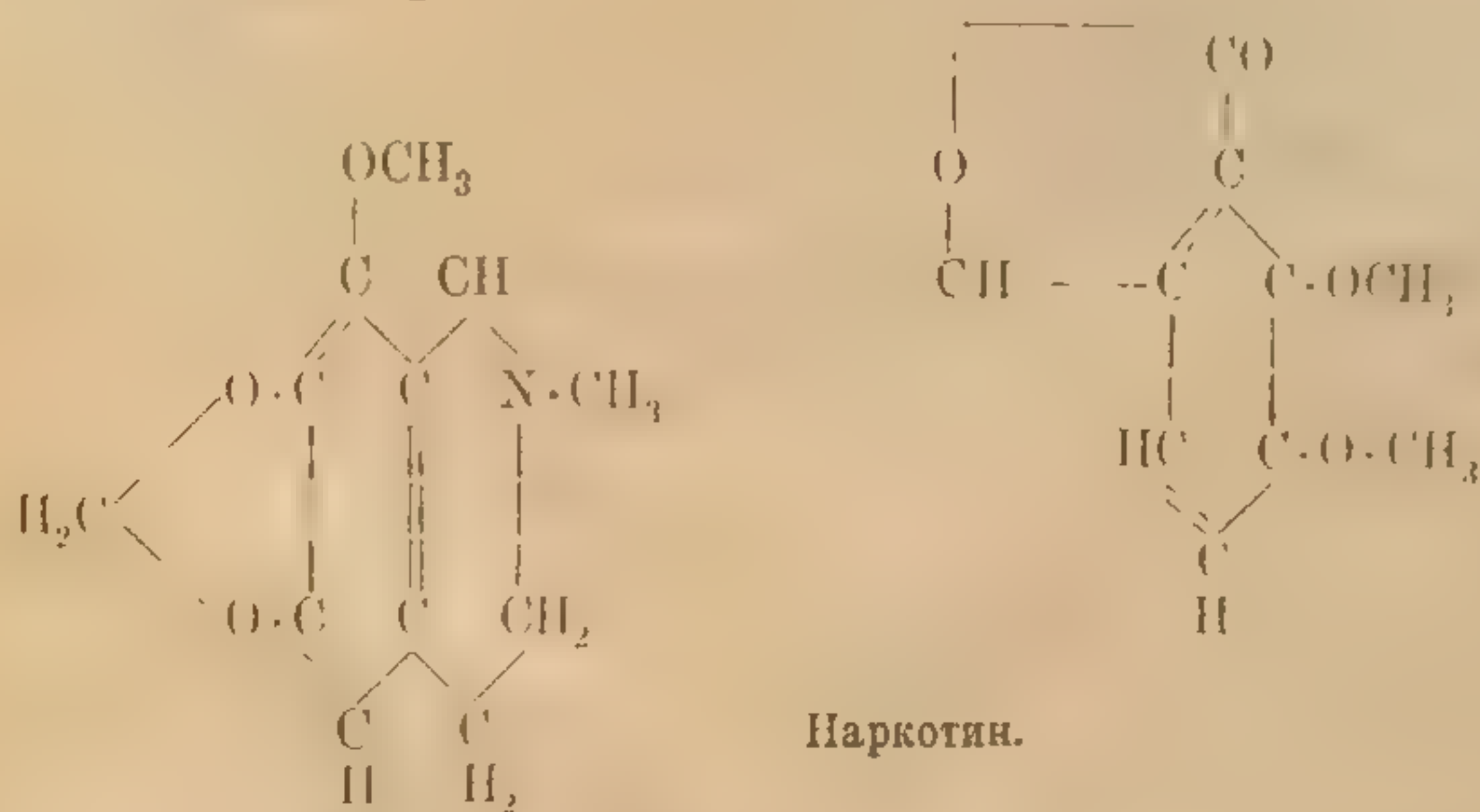
Литература: E. Schmidt: Lehrb. d. pharm. Chemie, стр. 1718; Roscoe-Schorlemmer's Lehrb. d. org. Chemie, стр. 341; Alfred Held: Les Alkaloides de l'opium, стр. 50.

48. Стиптицин: ¹⁾

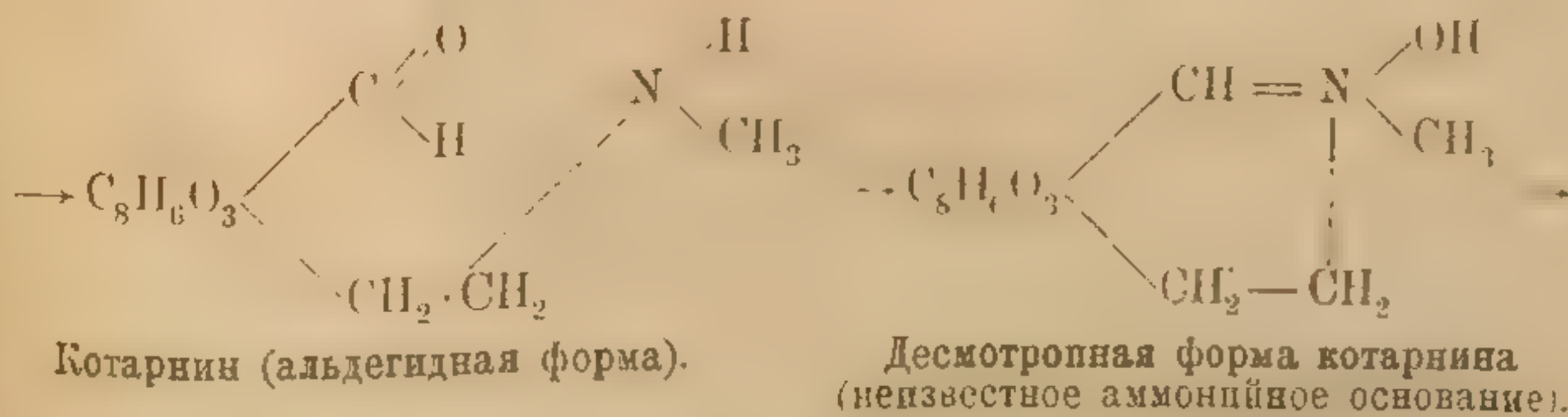


Хлористоводородный
котарнин.

Химический процесс:



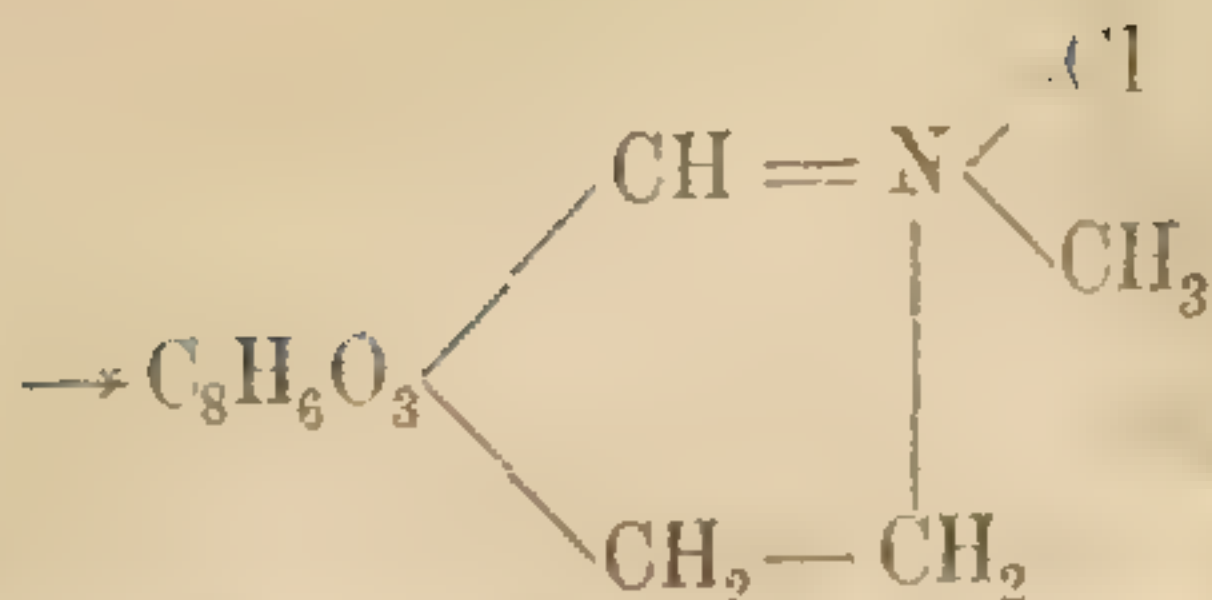
Наркотин.



Котарнин (альдегидная форма).

Десмотропная форма котарнина
(неизвестное аммонийное основание).

¹⁾ Стиптицин готовит Госуд. Химико-Фарм. завод № 1.



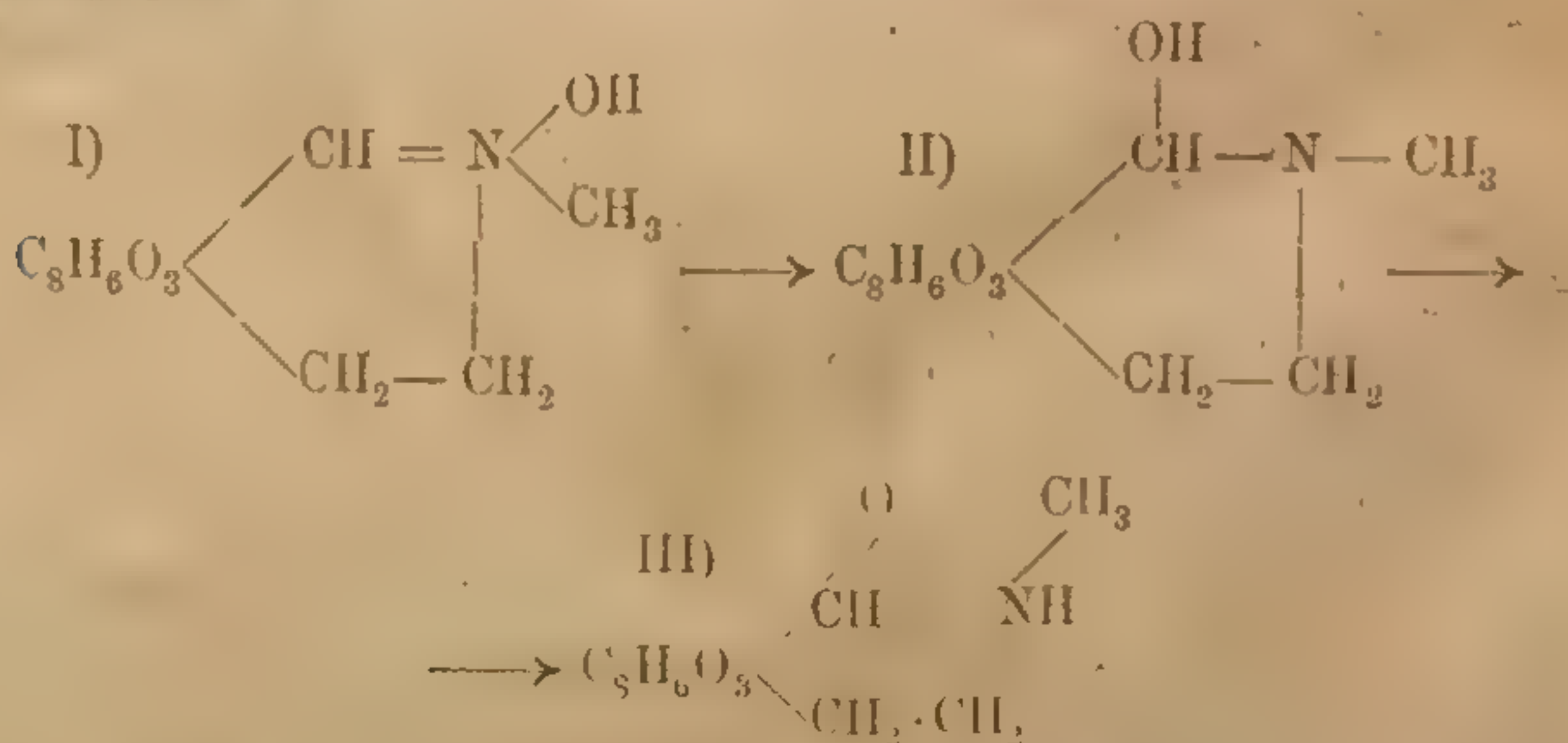
Хлористоводородная соль котарнина.

Получение котарнина:

- 1 ч. наркотина,
- 2,8 » азотной кисл. уд. в. 1,4,
- 8 » воды.

Смесь 1 ч. наркотина, 2,8 ч. азотной кисл. уд. в. 1,4 и 8 ч. воды нагревается при 49°. Когда по охлаждению не будет больше выделяться хлопьев (представляющих соединение тероннаммон: $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{NO}_{13}$), тогда от них жидкость отфильтровывают. К фильтрату прибавляют раствор едкого кали, при этом выделяется котарнин; в щелочном же растворе остаются опиановая кислота, меконин и другие продукты разложения. Выделившийся котарнин перекристаллизуют из бензола.

Свойства: Котарнин образует бесцветные иглы с т. пл. 132°, трудно растворяющиеся в кипящей воде, легко в спирте и эфире, не растворяющиеся в едком кали. В химическом отношении он является с одной стороны, вторичным основанием, дающим с кислотами легко растворимые, хорошо кристаллизующиеся соли, с другой стороны—альдегидом. Котарнин дает реакции, соответствующие трем десмотропным формам: аммонийного основания (I), карбинольной формы (II) и альдегидной формы (III):



Соли котарнина являются производными формы (I), в которой группа OH заменяется кислотным радикалом, выделяя при этом воду.

Хлористоводородная соль котарнина (стиптицин) образует бесцветные или бледно-желтые иглы.

Фталевокислый котарнин, известный под названием «стиптоль», образует желтоватый порошок, растворимый легко в воде.

Дополнение:

Получение наркотина.

Количество наркотина в опиум составляет от 0,75 до 9 процентов. Он большей частью находится в виде свободного основания и при извлечении опиума водой только небольшое количество наркотина переходит в раствор. Поэтому для его получения применяют остатки опиума, которые остаются после извлечения последнего водой при получении морфия. Остатки эти извлекают разбавленной соляной кислотой, полученную вытяжку осаждают содой, осадок кипятят с винным спиртом, сгоняют спиртовый раствор и оставляют кристаллизоваться.

Свойства: Нерастворимый в воде наркотин кристаллизуется из горячего спирта в виде длинных игл, плавящихся при 176° . В эфире он сравнительно трудно растворим: 1 ч. наркотина растворяется (при 16°) в 166 ч. эфира. Наркотин—слабый яд.

Литература: Roser: Lieb. Ann. 249, 157 и 168 (1888); Anderson: Lieb. Ann. 86, 187 (1853); Roser: Lieb. Ann. 272, 232 (1892); 245, 311; 247, 167; Blyth: Lieb. Ann. 254, 334 и 359; Ernst Schmidt: Lehrbuch d. pharm. Chemie, стр. 1738; Roscoe-Schorlemmer's: Lehrbuch d. org. Chemie, стр. 301; Alfred Held: Les alcaloïdes de l'opium.—О получении котарнина из наркотина при помощи окисления перекисью марганца см. Beckett и Wright: Journ. Chem. Soc. 28, 575 (1875); Wöhler: Lieb. Ann. 50, 19 (1844).

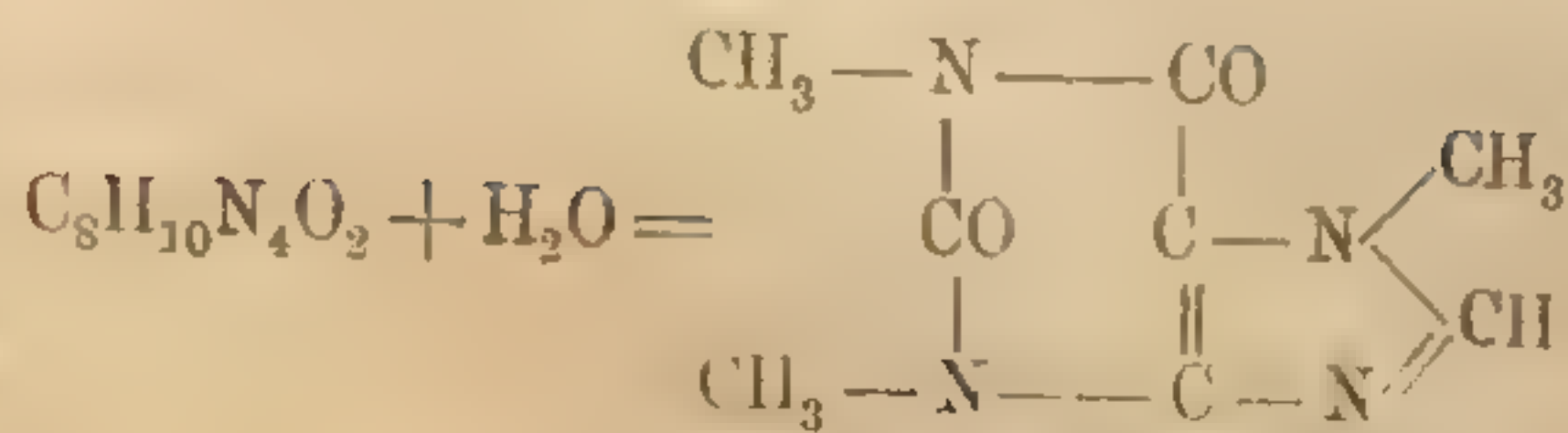
ПРИЛОЖЕНИЕ.

Фитохимические препараты.

1
в обще
вместе
свинца
пропус
ывають
по охл
кристал
ного к
не буд
ный ко
Вс

00
в листе
во всяк
тельном
получен
дукта. 1

1. Кофеин:



Триметилксантин, метилтеобромин,
триметилдиоксиурва, *caffeinum*.

Получение:

1 кгр. чайной пыли,
около 5 литров воды,
уксуснокислый свинец,
сероводород.

1 килограмм чайной пыли вываривают 3—4 раза водой, которой, в общем, берут около 5 литров. Все прозрачные вытяжки соединяют вместе, прибавляют в небольшом избытке раствор уксуснокислого свинца, отфильтровывают серовато-желтый осадок, а через фильтр пропускают сероводород. Выделившийся сернистый свинец отфильтровывают и фильтрат выпаривают до объема в 100 куб. см.; при этом по охлаждению выделяется сырой кофеин в виде красивых длинных кристаллов. Их несколько раз перекристаллизовывают из пятикратного количества кипящей воды до тех пор, пока маточный раствор не будет совершенно бесцветным¹⁾. Для полного очищения полученный кофеин перекристаллизовывают еще из горячего бензола.

Выход 4,2—12 гр.

Объяснение процесса получения. Кофеин находится в листьях чая, по всей вероятности, в виде солей дубильных кислот: во всяком случае кислоты эти его сопровождают в довольно значительном количестве. Вышеописанный метод, как и другие методы получения, прежде всего имеют целью удаление этого побочного продукта. В данном случае дубильные кислоты осаждаются в виде свин-

¹⁾ Для этого раствор кипятят с небольшим количеством животного угля.

цовых солей и затем избыток свинца удаляют в виде сернистого свинца.

Для выделения коффеина имеются еще многие другие методы. Вышеописанный способ может быть также применен при получении коффеина из других материалов. Но тогда рекомендуется сырой коффеин несколько раз перекристаллизовывать из горячего бензола. При охлаждении раствора коффеин сполна выделяется обратно, в то время как сопровождающий его алкалоид теобромин, сравнительно легко растворимый в бензоле, остается в растворе.

Таким же образом, как коффеин, можно выделить теобромин из семян какао.

Свойства: Коффеин представляет белые, длинные, шелковистые иглы, содержащие 1 молекулу кристаллизационной воды. Он плавится при 234—235°; однако уже при температуре немного выше 100° он начинает улетучиваться, а при 180° довольно быстро возгоняется. Он кипит при 384°, отчасти разлагаясь при этом. При 15° 1 ч. коффеина растворяется в 80 ч. воды, образуя нейтральную жидкость, оптически недеятельную. В горячей воде он очень легко растворим (1:2). При обыкновенной температуре 1 ч. коффеина растворяется в 50 ч. 20—21%-ого спирта, в 1300 ч. эфира уд. в. 0,720, в 9 ч. хлороформа и в 87,5 ч. уксусного эфира. В абсолютном спирте, сероуглероде, бензоле и петролейном эфире он мало растворим.

Реакции: В фарфоровую чашку к 0,01 гр. коффеина приливают 5 куб. см. хлорной воды; смесь медленно выпаривают на водяной бане; к полученному остатку краснокоричневого цвета приливают несколько капель аммиака, при этом получается красивое пурпурно-фиолетовое окрашивание¹⁾.

Испытание: Чистота коффеина узнается по внешнему виду, он образует длинные белые шелковистые иглы, и по полной летучести. Он должен растворяться в 10-ти объемах кипящей воды, образуя прозрачный, бесцветный нейтральный раствор; он не должен окрашиваться от прибавления аммиака. 0,1 гр. коффеина должна раствориться без окраски в крепкой серной или крепкой азотной кислоте (испытание на присутствие посторонних алкалоидов, салицина, сахара и т. п.).

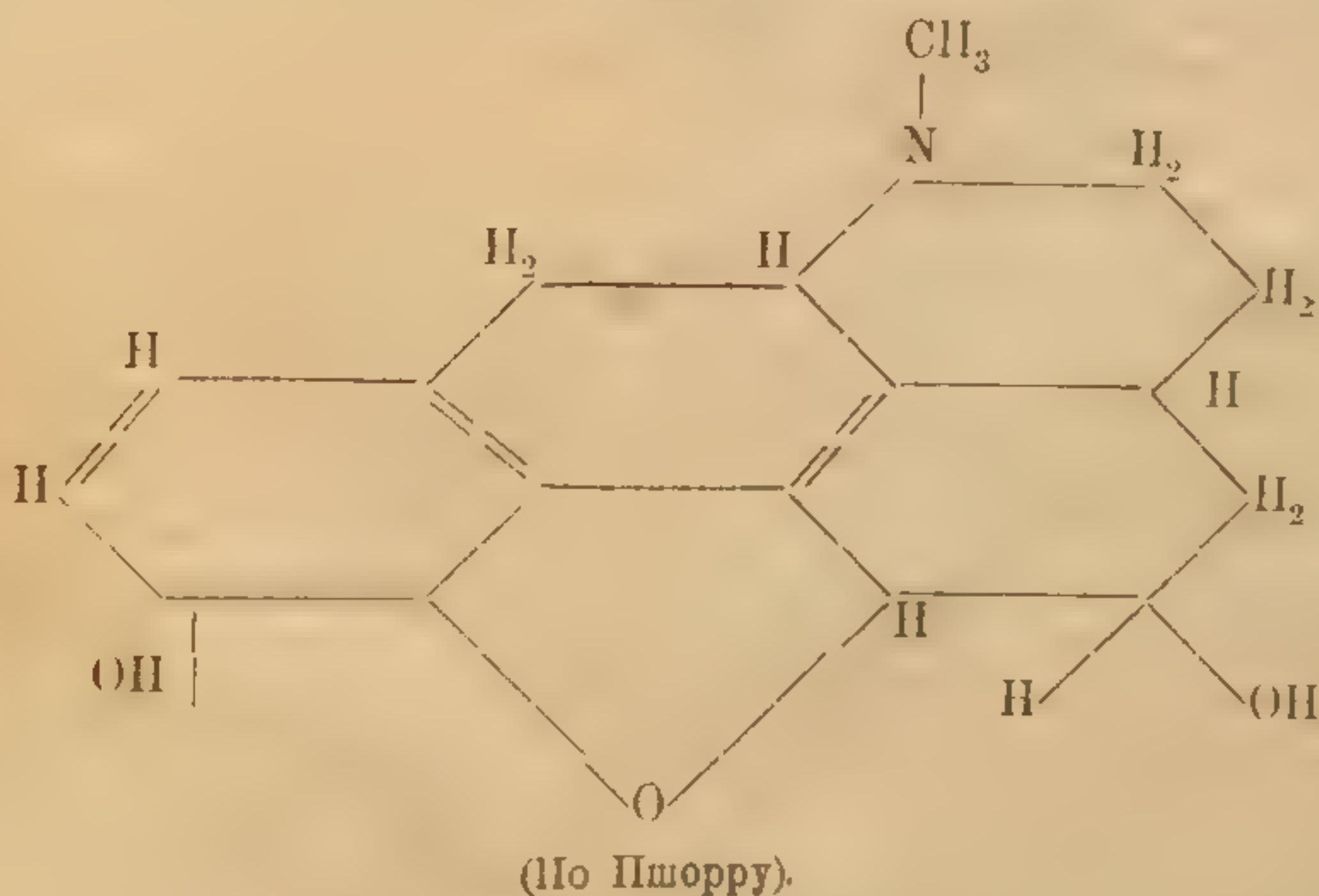
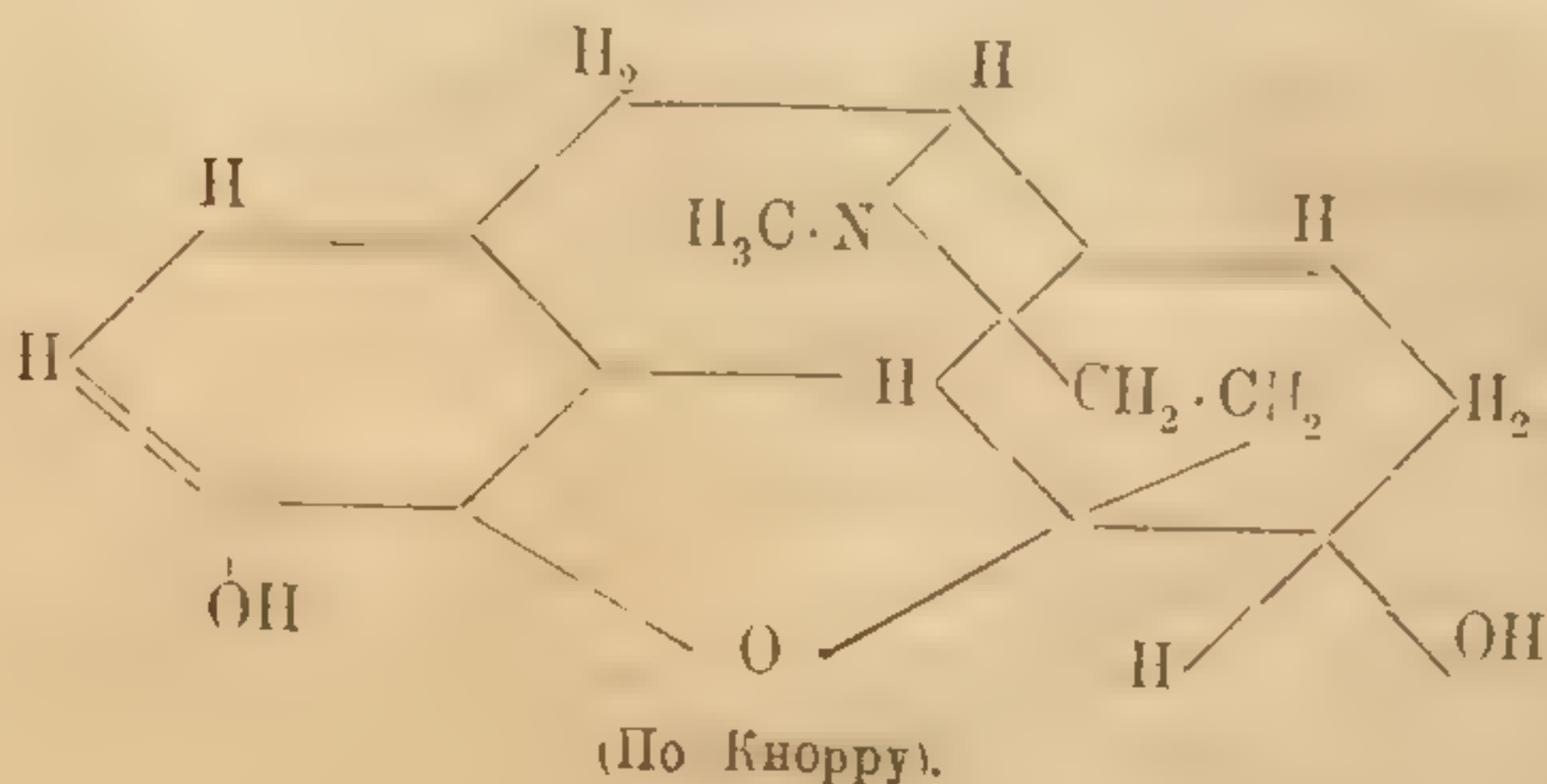
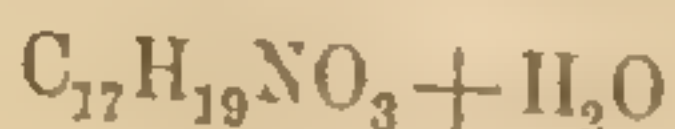
При высушивании при 100° коффеин должен потерять не больше 8,5% воды.

Литература: Stenhouse: Lieb. Ann. 89, 244; Jorst: Lieb. Ann. 25, 63; Mulder: Lieb. Ann. 28, 319; Stenhouse: Lieb. Ann. 45, 308; 46, 228; Grosschopf: Jahr. 1866, 470; Strauch: Jahr. 1867, 808; E. Schmidt: Lieb. Ann. 217, 306; D. H. Wester: Anleitung. z. Darst.

¹⁾ Реакция основана на образовании амалиновой кислоты, тетраметил-аллоксантина: $C_8(CH_3)_4N_4O_7 + H_2O$, дающей с аммиаком пурпурно-красное окрашивание, с едкими щелочами — синее окрашивание.

phytoch. Uebungspräparate, стр. 106. — О реакциях на кофеин см. Rochleder: Lieb. Ann. 69, 120; Schwarzenbach: Jahr. 1861, 871. — Количественное определение кофеина см. Weyrich: Fres. Zeit. 12, 104; Марковников: Ж. Р. Х. О., 8, 226. — О структуре кофеина см. E. Fischer: Ber. 30, 553. — Способ определения кофеина в ствах кофеина см. D. Gurewisch: Ar. Pth. 57, 214 (1907), 27. — Более подробные данные см. книги: E. Fischer: Untersuchungen in der Puringruppe (1882—1906), Berlin, 1907 и также Julius Schmidt: Die Alkaloidchemie in den Jahren 1907—1911 г., стр. 238.

2. Морфин¹⁾:



Получение:

50 гр. опия,
100 гр. чистого песку,
200 + 200 + 25 + 25 куб. см. воды,
10 гр. измельченного гидрата окиси кальция,
5 гр. хлористого аммония.

¹⁾ Морфий хлористоводородный готовит Госуд. Химико-Фармац. завод № 1.

В ступке растирают 50 гр. опиума с 100 гр. чистого песка; к смеси приливают 200 куб. см. воды, затем прибавляют свежеприготовленную смесь из 10 гр. измельченного гидрата окиси кальция и 200 куб. см. воды.

Массу оставляют стоять в течение 5 часов, часто помешивая, после чего ее нагревают около $1\frac{1}{2}$ часа при 60° и фильтруют. Остаток извлекают еще 2 раза 25 куб. см. теплой воды, фильтруют и хорошо отжимают. Полученные фильтраты соединяют вместе, сильно взбалтывают в течение 15 минут с 300 куб. см. эфира и 5 гр. хлористого аммония и оставляют стоять на ночь. Выделившийся морфин отсасывают и взбалтывают его еще 2 раза с 25 куб. см. эфира, опять отсасывают и промывают небольшими количествами воды до тех пор, пока промывная вода не перестанет реагировать щелочно (проба с 2 каплями фенолфталеина). Полученный сырой морфин перекристаллизовывают из горячего 90%-ного спирта, из которого он выделяется в виде хорошо образованных кристаллов.

Выход: 4,1—5,3 гр.

Объяснение процесса получения: выделение морфина указанным способом основывается на растворимости в воде его кальциевого соединения. Другие алкалоиды опиума, как наркотин, кодеин и папаверин, в щелочной жидкости нерастворимы. По прибавлении к фильтрату хлористого аммония, последний реагирует с кальциевым соединением морфина, образуя хлористый кальций и выделяя аммиак и свободный морфин.

Свойства: Морфин кристаллизуется с 1 мол. кристаллизационной воды в виде бесцветных, блестящих пгп. При осторожном нагревании кристаллы эти плавятся при 247° . При 15° 1 ч. морфина растворяется в 5000 ч. воды; при 100° —в 500 ч. воды. Водные его растворы обладают слабым горьковатым запахом и имеют щелочную реакцию. Растворимость морфина в холодном 90—91% спирте—1:300; в кипящем—1:36; в абсолютном холодном спирте—1:30; в кипящем—1:13; в эфире—1:1250; в уксусном эфире—1:1665.

Реакции: 1. Небольшое количество морфина растворяют в крепкой серной кислоте, в раствор вносят половинное количество измельченного тростникового сахара; при этом серная кислота окрашивается в красный цвет. По прибавлении капли бромной воды окрашивание делается более интенсивным.

2. По прибавлении к раствору морфина в крепкой серной кислоте небольшого количества основного азотнокислого висмута получается темно-бурое окрашивание.

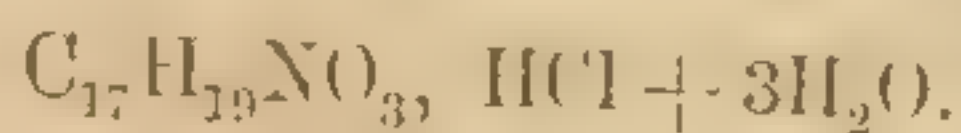
3. При растворении морфина в реактиве Фрэда¹⁾ получается красивое фиолетовое окрашивание, постепенно переходящее в синий.

¹⁾ Для получения реактива Фрэда (Froehd) в крепкой серной кислоте растворяют при легком нагревании молибденовокислый аммоний или натрий, таким образом, чтобы

грязно-зеленый, в желтый и, наконец, в бледно-розоватый цвет. Реакция эта очень чувствительная; ею обнаруживается уже $\frac{1}{100}$ миллигр. морфина.

4. Крупинку красной кровяной соли $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3]$ растворяют в разбавленном растворе хлорного железа; к желтовато-коричневому раствору прибавляют небольшое количество морфина или его соли; при этом моментально выделяется осадок синего цвета. Красная кровяная соль окисляет морфин в оксидморфин: $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_6$ (окисление это идет быстрее в присутствии едкого кали или натра), сама же она восстанавливается в желтую кровяную соль и дает с хлорным железом синий осадок берлинской лазури.

Хлористоводородный морфин:



Morphinum hydrochloricum (muriaticum).

Получение: К 10 ч. чистого морфина приливают 3 ч. горячей воды и такое количество 25%-ной соляной кислоты, сколько требуется для точной нейтрализации взятого морфина. Смесь нагревают и полученный раствор фильтруют горячим. По охлаждении из фильтрата выделяются кристаллы хлористоводородного морфина; их отсеивают, отжимают и сушат при обыкновенной температуре. При сгущении маточного раствора можно получить еще некоторое количество кристаллов.

Свойства: Хлористоводородный морфин образует белые, шелковистые иглы, заключающие 3 мол. кристаллизационной воды. В продаже он находится в виде мелкокристаллического порошка. При обыкновенной температуре 1 ч. соли растворяется в 25 ч. воды, в 20 ч. глицерина и в 50 ч. 90—91%-ого спирта. При температуре кипения хлористоводородная соль морфина растворяется в равном количестве воды и в 10-кратном количестве спирта. При 100° соль сполна теряет кристаллизационную воду.

Испытание: 1. На присутствие органических примесей: в фарфоровую чашку вливают чистой крепкой серной кислоты, туда вносят несколько крупинок хлористоводородного морфия, при этом не должно получаться никакого окрашивания. При этой реакции даже и сравнительно чистый хлористоводородный морфин дает бледно-розовое окрашивание, однако последнее быстро исче-

каждый куб. см. серной кислоты содержал 0,01 гр. молибденовокислого аммония или натрия. Реактив этот готовят перед самым употреблением. В данном случае реакция проходит лучше с реактивом, содержащим в каждом куб. см. серной кислоты 0,05 гр. молибденовокислого аммония.

зает. Окрашивание это вызывается присутствием самого ничтожного количества примесей.

2. На примесь апоморфина: к 5 куб. см. водного раствора хлористоводородного морфина приливают одну каплю раствора углекислого калия (1:2), смесь оставляют стоять на воздухе в течение часа, часто помешивая. В присутствии апоморфина смесь вскоре окрашивается в зеленоватый цвет; если тогда смесь взболтать с эфиром или хлороформом, то растворители эти тоже окрасятся в красный или фиолетовый цвет.

3. На содержание наркотина: к 5 куб. см. водного раствора хлористоводородного морфина (1:30) приливают одну каплю аммиака, при этом должен выделяться белый осадок, легко растворимый в растворе едкого натра. Наркотин же в нем не растворяется. Если этот щелочной раствор взболтать с равным объемом эфира, эфирный слой отделить и удалить эфир, то при этом не должно оставаться весового остатка.

4. На примеси неорганических веществ: при нагревании соли на платиновой пластинке не должно оставаться весового остатка.

5. На присутствие хлористого аммония: при слабом нагревании соли с едким натром не должно быть слышно запаха аммиака.

6. На содержание влаги: высушенная при 100° соль не должна терять более 14,5 процентов первоначального веса.

Чистота хлористоводородного морфина узнается также по внешнему виду и по растворимости в воде.

Литература: О получении морфия см. — по способу Мерка: Lieb. Ann. 18, 79; 21, 202; 24, 46; — по способу Вгу: Journ. Pharm. (3), 17, 439; — по способу Thiboumery и Mohr'a: Lieb. Ann. 35, 122. — О количественном определении морфия в опии см. по методу Hager'a: Fres. Zeit. 1865, 204; по методу Schacht'a: Fres. Zeit. 1863, 229; Ar. (2), 114, 118; — по методу Guillermond'a: Journ. de Pharm. (3), 16, 17; (4) 6, 102; — по методу Dieterich'a: Fres. Zeit. 29, 484 (1890). — О реакциях на морфин см. Husemann: Lieb. Ann. 128, 306 (1863). — О структуре морфина см. ст. Knorr'a, Ber. 40, 3341, 3355, 4890; — Julius Schmidt: Ueber die Erborschung der Konstitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide, Stuttgart, 1900 г., стр. 187. — D. H. Wester. Anleitung zur Darstellung phytochemischer Uebungspräparate, 1913 г., стр. 111; Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der organischen Chemie von Brühl, ч. 6, 1901 г., стр. 329; Ernst Schmidt: Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, II т., ч. органическая, 1911 г., стр. 1700; Julius Schmidt: Die Alkaloidchemie in den Jahren 1900—1904, 1904—1907, 1907—1911, Stuttgart.

сталлы собирают, а маточный раствор выпаривают до 50 куб. см., тогда из него выделяется еще некоторое количество кристаллов.

Выход 3,7—7 гр.

Объяснение процесса получения: При нагревании с известковым молоком сантонин, представляющий лактон одноосновной сантониновой кислоты, переходит в кальциевую соль сантониновой кислоты. Последнюю извлекают разбавленным спиртом, спирт отгоняют и прибавляют соляной кислоты. При этом вначале выделяется сантониновая кислота, но она скоро переходит в свой лактон — сантонин.

Свойства: Сантонин образует бесцветные кристаллы с т. пл. 170°. Он растворяется в 5000 ч. холодной, в 250 ч. кипящей воды, образуя бесцветные, прозрачные растворы с нейтральной реакцией. Спиртовой р-створ сантонина от прибавления раствора едкого кали или натра окрашивается в карминово-красный цвет.

Испытание: Чистота сантонина узнается по внешнему виду и по т. пл. При сгорании на платиновой пластинке не должно оставаться весомого остатка. При смачивании крепкой серной кислотой сантонин не должен окрашиваться; допускается только слабо-желтое окрашивание.

На присутствие стрихнина: 1 ч. сантонина кипятят со 100 ч. воды и 5 ч. разбавленной серной кислоты (1:5), смесь оставляют стоять до полного охлаждения, после чего жидкость отфильтровывают. Полученный фильтрат не должен иметь горького вкуса, не должен давать осадка с общими реактивами на алкалоиды и также не должен мутиться от прибавления нескольких капель раствора двуххромокалиевой соли.

Литература: Hahler, Alms, Berz: Jahr. 11, 290; Heldt: Lieb. Ann. 63, 10; D. H. Wester: Anleitung zur Darstellung phytochemischer Übungspräparate. Berlin, 1913 г. стр. 123. — О получении сантонина в большом масштабе см. Busch, Journ. prakt. Chem. (2) 35, 324; Santoninindustrie: Chemische Industrie, 21, 411. — О структуре сантонина см. Francesconi: Gaz. chim. Ital. 29, II. 181. — О реакции на сантонин см. Thaefer, Ar. 235, 410; см. также книгу Wedekind'a Die Santoningruppe, Stuttgart, 1903 г.

4. Таннин¹⁾.

Дубильная кислота, *acidum tannicum*, *tanninum*.

Получение:

100 гр. чернильных орешков,
смесь 4 ч. эфира и 1 ч. спирта.

100 гр. грубо измельченных чернильных орешков перколируют²⁾ со смесью 4 ч. эфира и 1 ч. спирта до тех пор, пока проба вытекающей жидкости будет окрашиваться раствором хлорного железа лишь в слабый синий цвет. Тогда перколат некоторое время взбалтывают в делительной воронке с $\frac{1}{3}$ объема воды, при этом образуется 3 слоя. Оба нижних слоя спускают, верхний же эфирный слой еще раз взбалтывают с $\frac{1}{3}$ объема воды, дают отстояться, отделяют водный раствор и присоединяют к первоначально отделенному. Жидкость сгущают при умеренной температуре (лучше всего в вакууме) до объема 200 куб. см., фильтруют и затем уже выпаривают досуха. Полученный, таким образом, сырой таннин очищают следующим образом: его растворяют в 8 частях воды, к раствору прибавляют животного угля и оставляют стоять на 3 дня, часто помешивая, после чего жидкость отфильтровывают, фильтрат взбалтывают с 50 куб. см. эфира и, отделивши водный раствор, опять выпаривают его досуха при умеренной температуре.

Объяснение процесса получения: Таннин, почти нерастворимый в чистом эфире, сравнительно легко растворяется в эфире, содержащем воду, и в спирте. При взбалтывании эфирно-спиртового экстракта с водой таннин извлекается последней, в то время как в эфирном слое остаются жиры, смолы, краски и т. д.

Полученный вышеуказанным способом таннин не представляет однородного химического тела.

Свойства: Таннин образует бесцветную или слабо-желтоватую аморфную массу. Он растворяется в 1 ч. воды, 8 ч. глицерина и 2 ч. 90%-ого спирта, образуя растворы, слегка окрашенные в желтоватый цвет, реагирующие слабо-кисло.

¹⁾ Химическая структура этого вещества до сих пор еще не выяснена.

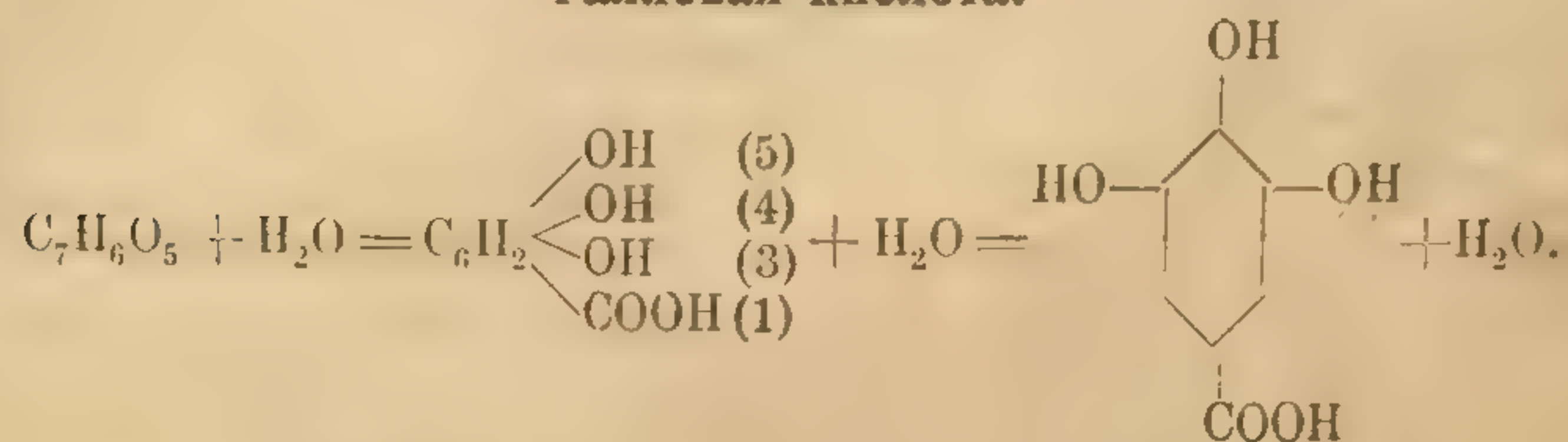
²⁾ Сущность перколяции заключается в вытеснении насыщенного раствора менее насыщенным, это значит, что более или менее насыщенная жидкость вытесняется из аппарата (перколятора) свежим притоком растворителя. См. о перколяции в Weyl: Die Methoden der organischen Chemie, стр. 127; см. также D. H. Westergaard: Anleitung zur Darstellung phytochemischer Übungspräparate, 1913 г., стр. 6.

Реакция: Раствор хлорного железа образует в растворах таннина синевато-черный осадок, исчезающий от прибавления серной кислоты.

Испытание: Чистота препарата узнается прежде всего по внешнему виду и по отсутствию запаха. При сжигании 0,5 гр. таннина не должно получаться весомого остатка. 1 ч. таннина должна сполна раствориться в 10 ч. воды, образуя прозрачный раствор. При высушивании при 100° таннин должен терять не более 12% первоначального веса.

Дополнение:

Галловая кислота:



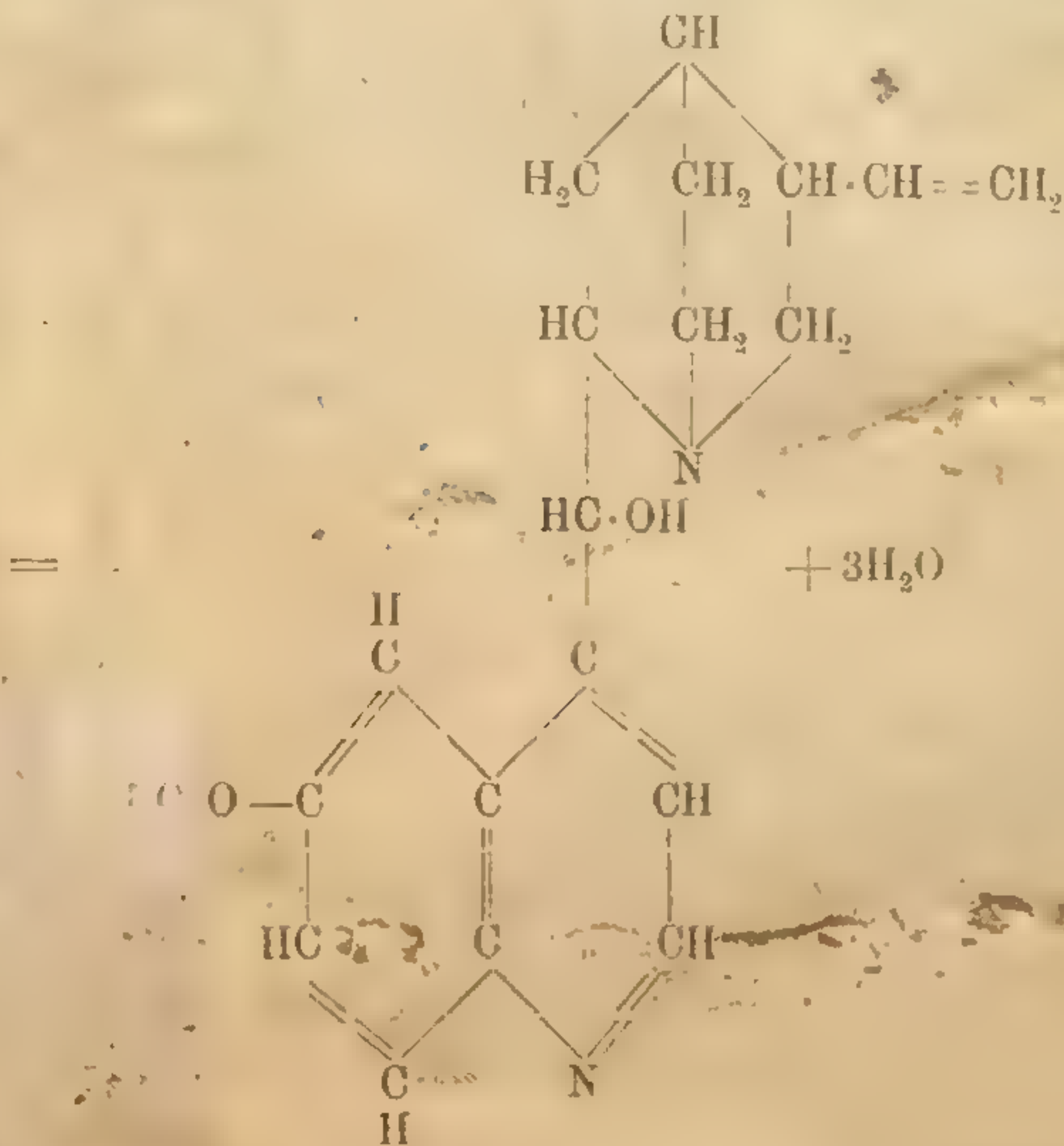
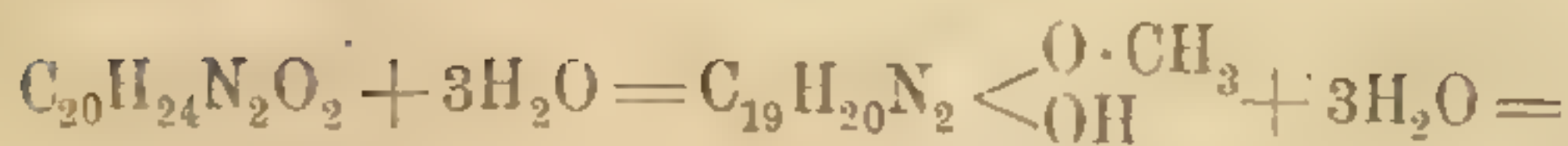
Триоксибензойная кислота, *acidum gallicum*.

Получение: Одну часть сырого таннина кипятят в течение 15 минут с 6 ч. разбавленной серной кислоты (1:5), после чего еще горячую жидкость отфильтровывают (через фильтровальное полотно, Koliertuch) и оставляют стоять на 1—2 дня. Выделившиеся кристаллы отсасывают, отжимают и перекристаллизовывают из горячей воды. прокипятив раствор с небольшим количеством животного угля.

Свойства: Галловая кислота образует бесцветные, шелковистые иглы, не имеющие запаха. Она растворяется в 130 ч. холодной и в 3 ч. кипящей воды, образуя жидкость, имеющую слабо-кислую реакцию. При 100° она теряет свою кристаллизационную воду; при 200° плавится, а при более высокой температуре разлагается на CO₂ и пирогаллол.

Литература: Löwe, Fres. Zeit., 11, 373; D. H. Wester: Anleitung zur Darstellung phytochemischer Übungspräparate, Berlin, 1913 г., стр. 88. — О количественном определ. таннина на ряду с галловой кислотой см. Fleck: Fres. Zeit. 5, 6 и 234; Dreaper: Fres. Zeit. 34, 106; Jean: Chl. 1900, I, 1107. — См. также ст. Pottevin'a: C. R. 132, 707. Флавицкий, Ж. Р. Х. О., 30, 749 и Вальден, Ber. 30, 3151.

5. Хинин:



извлеченной хинной корки,
серная кислота,
вода,
молоко.

извлеченной хинной корки 4—5 раз вываривают (каждый раз по 5 минут) с 1% раствором серной кислоты, после чего жидкость отфильтровывают и корки отжимают. Все фильтраты, в общем составляющие 3 литра, соединяют вместе и прибавляют избыток известкового молока до тех пор, пока жидкость не будет иметь сильно щелочную реакцию. Тогда оставляют стоять на 12 часов, после чего сливают жидкость от выделившегося осадка, окрашенного в грязновато-розовый цвет; осадок несколько раз промывают небольшими количествами воды и медленно высушивают. Сухой осадок извлекают три раза 100 куб. см. горячего 96%-ого спирта, все вытяжки отфильтровывают, соединяют и сгущают до объема 100 куб. см. При охлаждении большей частью выкристаллизовывается цин-

хинин¹⁾. Его отфильтровывают, промывают небольшими количествами спирта и фильтрат точно нейтрализуют разбавленной серной кислотой. Прибавивши 100 куб. см. воды, сполна удаляют выпариванием весь спирт, охлаждают и отфильтровывают выделившиеся иглы сернокислого хинина²⁾. Полученную соль очищают многократной перекристаллизацией из кипящей воды (30 ч. воды на 1 ч. соли).

Свободное основание выделяют следующим образом: сернокислую соль растворяют в 30—40-кратном количестве воды, подкисленной небольшим количеством серной кислоты; раствор вливают (при помешивании) в избыток аммиака, оставляют на некоторое время стоять, после чего выделившийся осадок отфильтровывают, промывают при низкой температуре и высушивают.

Полученный таким образом хинин представляет гидрат ($C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$). Если хинин хотят получить в безводном состоянии, то его надо перекристаллизовать из крепкого спирта или из эфира.

Выход 6—12 гр.

Объяснение процесса получения. Хинин извлекается из хининой корки в виде легко растворимой кислой сернокислой соли. Но прибавлении к вытяжкам известкового молока, кроме свободного хинина, выделяются еще другие алкалоиды, а также кальциевые соли серной, хинной и хиннодубильной кислот. Дальнейшее очищение основано на том, что цинхонин гораздо труднее растворим в спирте, чем хинин, и на том, что сернокислый хинин в воде труднее растворим, чем соответствующие соли других алкалоидов.

Свойства: Хинин-гидрат образует белый кристаллический порошок, кристаллизующийся с 3 молекулами кристаллизационной воды. При перекристаллизации гидрата из крепкого спирта получают водный хинин. Хинин-гидрат плавится при 57°, при дальнейшем нагревании он опять затвердевает, и после этого он уже плавится при 174,6°. — 1 ч. хинин-гидрата растворяется (при 15°) в 1170 ч.

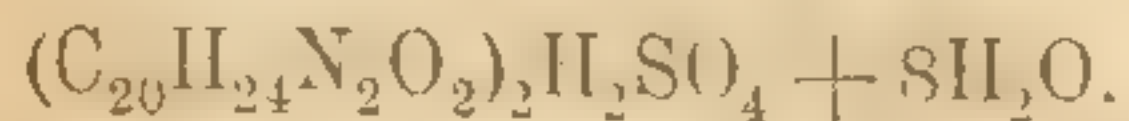
¹⁾ См. выше структуру хинина; хинин является производным цинхонина, в котором в хиолиновом кольце в пара-положении находится метоксильная группа CH_3O- .

²⁾ Хинин соединяется с одной или с 2 молекулами одноосновных кислот, так что его можно рассматривать и как однокислотное и как двухкислотное основание (см. структуру хинина). Обыкновенно его принимают за однокислотное основание, и поэтому соединения 1 молекулы основания с 1 мол. одноосновной кислоты или 2 мол. основания с 1 мол. двуосновной кислоты называют нейтральными; соединения же, содержащие на 1 мол. основания 2 мол. одноосновной кислоты или 1 мол. двуосновной кислоты, назыв. кислыми. Так что:

$C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl$	называется нейтральным хлористоводородным хинином,
$C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl$	кислым хлористоводородным хинином,
$(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4$	нейтральным сернокислым хинином,
$C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$	кислым сернокислым хинином.

С серной кислотой хинин дает еще третью соль состава: $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot (H_2SO_4)_2$.

Безводное основание очень легко растворимо в спирте, эфире, хлороформе и сероуглероде. Само основание почти не находит медицинского применения, но очень большое применение имеют его соли: средняя сернокислая соль, хлористоводородная, бромистоводородная, дубильная, салициловая и некоторые другие. Из этих солей самую большую роль играет средняя сернокислая соль. Она представляет белые, шелковистые иглы, заключающие 8 мол. кристаллизационной воды:



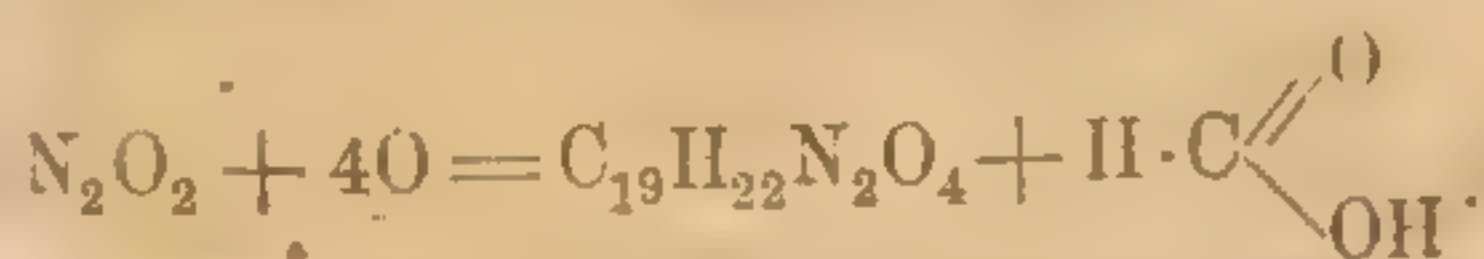
Реакции: 1. При прибавлении к 5 куб. см. холодного раствора сернокислого хинина (1:1000) 1 куб. см. хлорной или бромной воды и 3—5 капель аммиака получается зеленое окрашивание.

2. Небольшое количество хинина вносят в охлажденную смесь крепкой серной и крепкой азотной кислот, при этом образуется трудно растворимый в воде и эфире динитрохинин: $C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_2 + H_2O$.

3. 5 гр. сернокислого хинина, высушенного при 100° , растворяют в 12 куб. см. 10%-ой серной кислоты. Раствор охлаждают до 0°

и добавляют 4% раствор марганцовокислого калия; при этом окисляется и хинин переходит в хитенин, осадок из выделившегося осадка перекиси марганца разбавленным спиртом.

Окисление, при которой окисляется винильная группа хинина протекает по следующему уравнению:



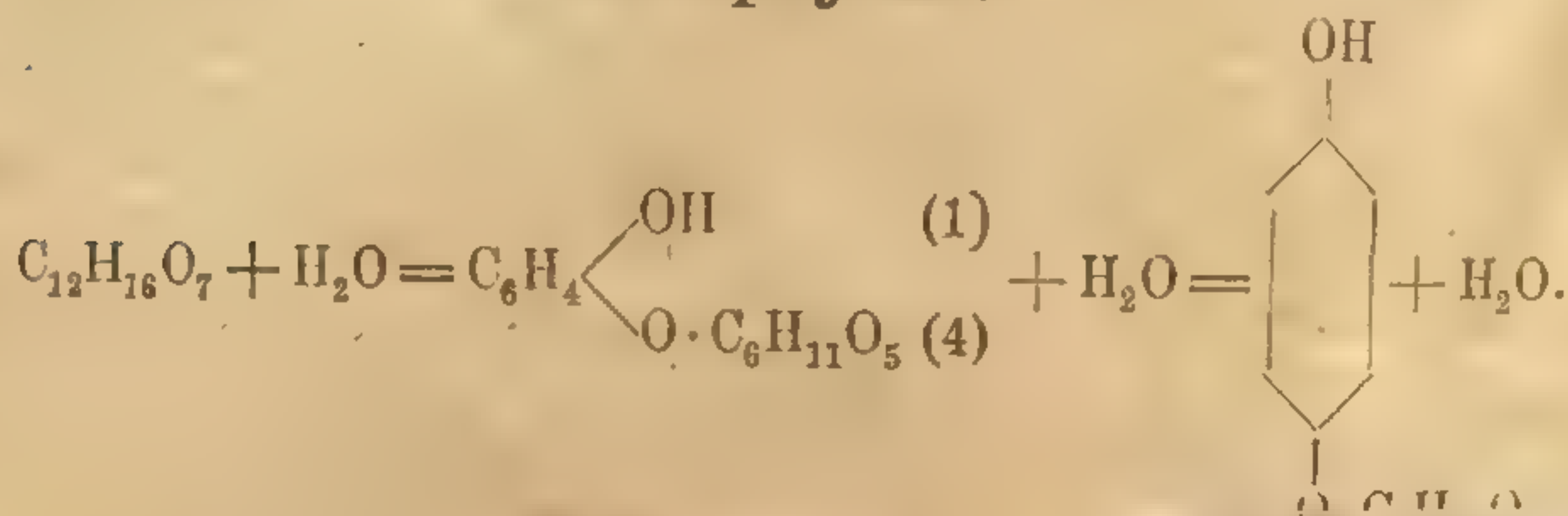
ин. Хитенин. Муравьиная кислота.

О чистоте сернокислого хинина судят прежде всего по виду. При нагревании небольшого количества пластинке не должно оставаться весомого остатка. Хинин должен раствориться в 30 ч. кипящей воды, образуя прозрачную, бесцветную жидкость. Очень важно, чтобы хинин на присутствие сернокислых солей хинина, имеющих в хинной корке, как цинхонина, цинхонидина, хинидина и гидрохинина. Для этого имеется очень много способов, подробно рассматриваемых в книге Эрнста Шмидта: *Lehrbuch d. pharm. Chemie*, см. 1771; см. также *Ar.* 1896 г., стр. 570 и 1897 г., стр. 619.

Литература: De Orij, *Allnard*, Jahr. 1864, 445; Hesse: *Lieb. Ann.* 135, 326; Hesse, *Ber.* 10, 2153; D. H. Wester: *Anleitung zur Darstellung pharmakologischer Präparate*, 1913 г., стр. 105. — О количественном определении хинина в хинной корке см. ст. *Garles'a*, *Fres. Zeit.* 9, 497; *J. Katz.* *Ber. d. d. Pharm. Chem.*

Ges. 20, 316 (1910).—О количественном определении хлористоводородного и сернокислого хинина см. ст. Hielbig'a, Fres. Zeit. 28, 120.—О микрохимическом исследовании сырой сернокислой соли хинина см. ст. Behrens'a, Res. Pays. Bas. 13, 6.—Об испытании сернокислого хинина по вращению плоскости поляризации см. ст. Rozsnyay, Fres. Zeit. 23, 589, также Royasson, Fres. Zeit. 23, 590.—О строении хинина см. ст. Königs'a: „Ueber das Merochinen und über die Konstitution der Chinalkaloide“, Lieb. Ann. 347, 143 (1906, и ст. P. Rabe: Ber. 40, 3280 (1907); P. Rabe, Lieb. Ann. 365, 353 (1909);—см. также книги: Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der organischen Chemie von Brühl, 1901 г., стр. 178; Ernst Schmidt: Ausführliches Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, II т., часть органич., стр. 1757; Julius Schmidt: Die Alkaloidchemie in den Jahren 1900—1904, 1904—1907, 1907—1911, Stuttgart; Julius Schmidt: Ueber die Erforschung der Konstitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide, Stuttgart, 1900 г., стр. 89.

6. Арбутин:



Arbutinum.

Получение:

- 1.000 гр. грубо нарезанных листьев толокнянки (*phyllos uva ursi Sprengel*),
- 5 литров воды,
- 5%-ный раствор соды,
- основной уксуснокислый свинец,
- сероводород,
- углекислый барий.
- 90%-ный спирт.

1.000 гр. грубо измельченных листьев толокнянки вываривают 3 раза с водой, количество которой в общем равно 5 литрам. Воду нут после первого кипячения жидкость нейтрализуют раствором соды. Смесь каждый раз вываривают в течение 1 часа. Каждый раз жидкость фильтруют еще горячей, а остатки вываривают. Все фильтраты соединяют вместе и прибавляют к ним 100 гр. 10%-ного раствора основного уксуснокислого свинца. Прибавляют порциями раствор основного уксуснокислого свинца, пока новое прибавление последнего больше уже не даст осадка. Тогда жидкость отфильтровывают и через светлый фильтр пропускают сероводород до тех пор, пока весь свинец не осядет в виде сернистого

¹⁾ Прибавление его имеет целью удалить дубильную, галловую кислоты и др. имеющиеся примеси.

свинца. Смесь нагревают для удаления избытка сероводорода, нейтрализуют углекислым барием, фильтруют теплой, а фильтрат сгущают до объема в 40 куб. см. Раствор (большой частью коричневого цвета) оставляют стоять и если на следующий день не выделятся кристаллы, то его помещают в эксикатор над серной кислотой. Выделившиеся кристаллы растирают с 20 частями 90%-ного спирта. Раствор отфильтровывают, выпаривают и полученный арбутин перекристаллизовывают из горячей воды, прибавив к раствору животного угля. Кристаллизацию ведут до тех пор, пока не будет получаться совершенно бесцветный раствор.

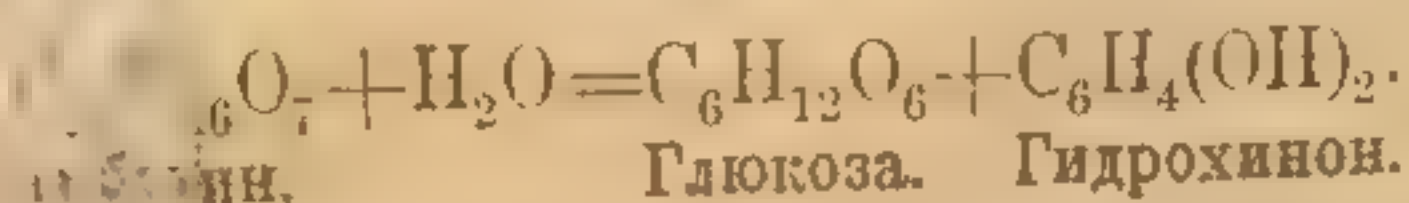
Выход 6—20 гр.

Выделенный таким образом арбутин всегда еще загрязнен ничтожными примесями метиларбутина.

Свойства: Чистый арбутин образует длинные, белые, блестящие иглы, легко растворимые в кипящей воде и спирте, мало растворимые в эфире. Безводный арбутин плавится при 194—195°.

Водный раствор арбутина окрашивается от хлор-цвет.

А с разбавленной серной кислотой арбутин, как и сахароза, расщепляется на глюкозу и гидрохинон по уравнению:



Чистота арбутина, применяемого для медицинской наружной терапии, по летучести и по точке растворяться в воде, образуя прозрачный раствор, является критерием. Этот раствор не должен давать осадка при добавлении извести (испытание на присутствие свинцовых солей).

Литература: Lieb. Ann. 84, 356; Schiff. Lieb. Ann. 206, 165; Haber. b. Ann. 154, 246; D. H. Wester: Anleitung Zur. Darstellung, Berlin, 1913 г., стр. 83.

1) Под названием глюкозидов понимают целый ряд веществ, разлагающихся кислотами и ферментами на сахарообразное соединение (глюкозу) и на «агликон». Под последней понимают всякое другое соединение, не относящееся к классу углеводов.

193

Шив. пв 88, 171.
Люд св, жт.
Илд Бон. пв 8 кн. ...
Личан 13, 80, 17...
Хор. ст вод 1...
Ал. пв 1-4, 251, 273
— са. пв 206.
Лифосрия 206.
Л. хорфан 269

Предметный указатель.

Абсолютный спирт 115.

Абсолютный эфир 149.

Автоклав Pfungst'a 63, прим. 3.

Адреналин 190, 193.

Адреналон 191.

Азотноуксусный ангидрид 88.

Азот определение—136.

—, испытание 127.

Акролеин 246.

Активирование магния 229.

Аппарат Клаузнитцера 57, прим. 2, 59.

Курсанова 80.

— Либермана 171.

— Рибера 112, прим. 1.

— Сокслетта 57.

Арбутин 290.

Арсаниловая кислота 175.

Аспирин 215.

АТОКСИД 176.

Аурамин 203.

Ацетамидофенетол 202.

Ацетамид 54, 56.

Ацетанилд 200, 203.

п-ацетил-аминофенол 44.

Апетилосалициловая кислота 215.

Ацетон 104, 118, 155, 165.

Ацетотолундид 201.

Ацетоуксусный эфир 31, 250.

Ацетфенетидин 202.

Баумана водяная баня 149.

Зензилиденамидоантипирин 255.

Бензилморфин 268.

Бензиловый алкаголь 205.

Бензилхлорид 80, 205.

Бензоилэктоини 260.

Метилловый эфир—261.

Бензотрихлорид 80.

Бензойная кислота 24, 205, 207.

Бензойная кислота 22, 230, 231.
Бензойный эфир диметиламино-диметил-
этил-карбинола 229, 230.
Бензил-диметиламино-этил-карбинола 229, 230.

Бензойный эфир тетраметил-диамино-этил-диметил-карбинола 233.

Бензолметадисульфокислота 102, 189.

Бензолсульфокислота 102, 147, 170.
Бензолсульфокислота натрия 99.

натриевая соль 99, 170.

хлорагидрид 100.

Бензол 9, 99, 103, 121, 215.

Бензонафтол 206.

Бланкит 126.

1900

Бромангидрид α -бромизовалериановой кислоты 162.
 α -бромизовалерианилмочевина 162, 164.
 Бромистоводородная кислота 242.
 Бромистый этилен 106, 258, 358.
 Бромистый этил 143, 229.
 Бромкамфора 241.
 β -бромкотоновая кислота 252.
 Бромурал 162.
 Бромэтан 143.

Вакуум-аппараты 31.
 Веронал 166.
 Водород, определение 129.
 — испытание на 127.
 Возгонка в вакууме 112, прим. 1.
 Воздушная баня Лотара-Мейера 112, прим. 1.
 Высаливание 15.
 Высушивание жидкостей 5.
 Высушивание сосудов 4, прим. 1.
 Высушивание твердых веществ 21.
 Высушивающие вещества 5, прим. 1.

Галловая кислота 218, 286.
 — основная висмутовая соль 218.
 Галоиды, определение—138.
 — испытание на—128.
 Гваякол 174.
 Гексаметилентетрамин 168.
 Геллантин 91.
 Гемпелья фильтрпресс 39, прим. 1.
 Героин 267.
 Гидросульфит 126.
 Гидросернистокислый натр 126, 184.
 Гидрохинон 291.
 Глицерин 118, 199, 246.
 Глюкозиды 291, прим.
 Гриньяра реакция 233.

Дебнера и Миллера синтез 249.
 Дегидрацетовая кислота 32, прим. 4.
 Дерматол 217.
 Диазобензол 83.
 Диазобензолсульфокислота. 91.
 Диазометан 267.
 Диазооксибензол 178.
 3,3'-диамино-4,4'-диоксипарсенобензол 184, 188.
 Диацетилморфин 267.
 Дибензоилапоморфин 270.
 Дибензолсульфониперазин 258.

Дибензолсульфогтилендиамин 258.
 1,2-диброметан 106.
 п-диметиламиноазобензолсульфокислый натрий 91.
 Диметиламиноантипирин 254, 256.
 Диметиламидодиметилфенилпирозолон 254, 256.
 Диметиламид бензолсульфокислоты 97.
 Диметиламиноацетон 105, 229.
 — хлористоводородный 105.
 Диметиламинодиметилэтилкарбинол 229, 230.
 Диметиламин 95, 97.
 — хлористоводородный 97.
 Диметиланилин 62, 91, 94.
 Диметилкетон 118.
 Диметилсульфат 65, 63, 86, 265.
 2,3-диметил-1-фенил-5-пирозолон 249, 250.
 Динитрозодифенилпиперазин 260.
 Динитротиофен 13.
 1,2-диоксибензол 85.
 о-диоксифенилэтанолметиламин. 193, 195.
 Дионин 267.
 Дифенилпиперазин
 Дифенилсульфон 106.
 1,2-дихлорэтан 106.
 Диэтилбарбитуровая
 Диэтилендиамин 25.
 Диэтилмалонилмоч.
 Диэтилмалоновая
 Диэтилмалоновый
 Диэтиловый эфир
 лоты 75.
 Диэтиловый эфир
 166.
 Диэтиловый эфир
 Диэтилсульфат 67.
 Диэтилсульфондим.
 Древесный спирт 1.
 Дробная перегонка
 Дубильная кислота

Животный уголь 1.

Извлечение жидкостей с помощью экстракторов 10, 59.
 Извлечение посредством взбалтывания.
 Извлечение твердых веществ 57.
 Изатропилкокаи 260, 264.
 Изоамиловый алкоголь 161.
 Изоборнеол 237, 239.
 Изоборниловый эфир уксусн. кисл. 237; 238.

Изовалериановая кисл. 160, 163.
Изонитрозоантипирин 252.
Изохинолин 247, прим.
Иодистый висмут-калий 259, прим.
Иодистый метил 3, 7, 251, 256.
Иодистый этил 79.
Иодокрахмальная бумажка 174, прим.
Иодоформ 158.
Иодэтан 79.

Каприн 252.
Калинаппарат 131.
Камера Пукалля 39, прим. 1.
Камфорная кисл. 242.
— колич. опред. 244.
Камфен 235, 237.
Камфора 234, 238, 241, 242.
Карбамид 110.
Карболовая кислота 170, 216, 235, 252.
Кодеин 265.

и 262.

).

им.

ный 272.

273.

т; им.

и баня 112.

инения 233.

Метанол 113.
Метиламиноацетопирокатехин 192, 193.
Метиламид 56, 66, 192.
— хлористоводород. 57.
— водный 60, прим.
— очищение от аммиака 62.
Метилацетопирон 32, прим. 4.
Мети. бензол 121.
Метиленовая синь.
Метилиодид 3.

Метилморфин 265.
Метиловый спирт 65, 113, 226, 251, 261, 265.
Метиловый эфир м-амид-п-оксибензойной
кисл. 227.
Метиловый эфир м-нитро-п-оксибензойной
кисл. 226, 227.
Метиловый эфир 3-нитро-4-окси-бензол-
1-карбоновой кислоты 226.
Метиловый эфир фенола 65.
— экгонирта 261.
Метилоранж 91.
Метилсульфат 65.
Метилтеобромия 277.
Метилтиофен 122.
Метилфенилгидразин 253.
Метоксидиазобензол 175.
Михлера кетон 203, 204.
Молекулярное серебро 80.
Монобромсала 217.
Моноподметан 3
Монохлорацетон 104, 105.
Монохлоруксусная кисл. 74, 77, 190.
Морфин 265, 268, 269, 270, 279.
— хлористоводородный 281.
Мочевина 110, 164, 166, 167.
Муравьиный альдегид 46.

Нагревание под давлением 63.
Наркотин 266, 271, 273, 282.
Натрий в виде пыли 32.
— морфинат 268.
β-нафталинсульфокислый натрий 38, 172.
Нафталин 38, 123.
β-нафтол 172, 206, 207.
Нафтолят натрия 173.
Неосальварсан 187.
Неслера реакция 170, 259.
о-нитроанизол 86, 88.
п-нитроацетанилид 40.
Нитробензол 8, 12, 14, 246.
Нитрозоантипирин 255.
п-нитрозодиметиланилин 94.
— хлористоводородный 94, 95.
Нитрозометилуретан 267.
м-нитро-п-оксибензойная кисл. 224, 226.
м-нитро-п-метиловый эфир 283, 285.
п-нитрофенетол 41.
о-и п-нитрофенол 16.
п-нитрофенол 41.
Нитрофенол арсиновая кисл. 181.
о-нитрофенолят натрия 87.
п-нитрофенолят натрия 42.

Окись меди 48, прим. 2.
4-окси-3-аминофенил-1-арсиновая кислота 181, 183.

о-оксибензойная кислота 208.
п-оксибензойная кислота 97, 225.
Оксибензол 170.

Оксидиметилхинизин 249.

Оксидиморфин 251.

4-окси-3-нитрофенил-1-арсиновая кислота 179, 181, 184.

п-оксифениларсиновая кисл. 177, 179.

Определение температуры плавления 22.

Определение точки кипения 7.

Оранже III 91.

Органический анализ 127.

Ортоформ 228.

Ортоформ «Новый» 224, 227.

Орто-хлорфенол 85.

Основание каменноугольного дегтя 347.

Отгонка эфира 11.

Охладительные смеси 49, прим.

Параформальдегид 48, 49.

Пародин 249.

Перегонка 6.

— дробная 24.

— с водяным паром 14, 209.

— в вакууме 33.

Перколяция 285, прим.

Перонин 286.

Перфоратор 10, 59.

Пикриновая кислота 160.

Пинен 234, 244.

Пиненгидрохлорид 234, 235.

Пиперазин 257, 259.

Пирамидон 254, 256.

Пироматехин 85, 190.

Пирокатехин-этанолметиламин 193.

Постоянно-кипящие смеси 27.

Пресс для натрия 32.

Промывание жидкостей 11.

— осадков 21.

Пропанон 118.

Пукаля камера 39, прим. 1.

Разделение жидкостей 4.

Реакция Шоттен-Баумана 28.

Резорцин 189, 252.

Рейнгардта эксикатор 21.

Ронгалит «С.» 112, 138.

Салипирин 253.

Салипиразолин 253.

Салициловая кислота 208, 213, 215, 216, 217, 252, 253.

Салициловокислый натрий 213.

— антипирин 253.

Салол 216.

Сальварсан 179, 183.

— коалч. опред. 187.

Сантонин 283.

Сахарин «Péligot» 221, прим.

— «Фальберг» 219, 221.

— колич. опред. 223.

Седатин 249.

Сера, определение—138.

— испытание на—128.

Сернистая кислота 125.

Скипидар французский 234, 244.

Скраупа реакция 249.

Смазки 35.

Смешанная проба 23.

Соединение отдельных частей вакуум-аппарата 35.

Стиптицын 272.

Стиптоль 273.

Стоваин 229, 230.

Стрихнин 284.

о-сульфаминобензойный

Сульфаминобензой

Сульфаниловая к

— кол

Сульфинид 221.

Сульфонал 164.

Супраренин 13

— хлорн.

Сушильный аппара

Сфигмогенин 193.

Таннин 285.

Температура плавления, определ. 22.

Теобромин 278.

Терпингидрат 244.

Тетраметилдiamiнобензофенон 203, 204.

Тетроловая кислота 253.

Тиотолон 122.

Толокнянка, листья 290.

Толуол 80, 86, 121, 219.

о-толуолсульфамид 220, 221.

о-толуолсульфиновая кисл. 220.

Толуол-о-сульфохлорид 219, 220.

о-толуидин 220.

Точка кипения, определ. 7.

Трибромсалол 217.

Трибромфенол 198.

— колич. определ. 198.

Трибромфенолбромид 198, 212.

Триподальдегид 158.

Триподметан 158.

Триметилдиоксипурин 277.

Триметилксантин 277.

Триоксибензойная кисл. 286.

Триоксиметилен 49.

Триоксипропан 119.

Трихлорметан 154.

Тропа-кокаин 260.

Тропеолин «D.» 91.

Трубка для сжигания 129.

Трубка для запаивания 63.

α-труксиллин 260.

β-труксиллин 260.

Туассоль 251.

Углерод, определение—129.

8, 218, 237.

6.

зводный 70,

221, 215.

154.

прим. 1.

зой кислоты

прим. 1.

Фенилгидрохлорид 84.

Фенилмочевина 157.

Фенилметилловый эфир 68.

Фенилметилпиразолон 250, 251.

Фениловый эфир бензойной кисл. 28.

Фениловый эфир салициловой кислоты 216.

Фенилон 249.

Фенилдуглекислый натрий 208.

Феноларсиновая кисл. 177.

Фенол 16, 85, 170, 198, 208, 216, 235, 252.

Фенолят натрия 68, 170, 208.

Фильтрация 19, 39, прим. 1.

Фильтрпресс Гемпеля 39, прим. 1.

Формальдегидсульфокислотный натр 12, 188.

Формальдегид 46, 113, 169.

— титрование 51.

Формалин 46.

Формол 48.

Фосген 156.

Фракционировка с дефлегматором 26.

Фрэда реактив 280, прим.

Хивин 252, 287.

— сернокислый 289.

— корка 287.

Хинолин 236, 246.

— хлористоводородный 248.

— виннокислая соль 249.

Хитенин 289.

Хлораль 151, 154.

Хлоральгидрат 151.

— количественное опред. 152.

Хлорангидрид бензойной кислоты 23.

Хлорангидрид бензолсульфокислоты 100, 258.

Хлорангидрид диэтилмалоновой кислоты 167.

Хлорангидрид-о-толуолсульфокислоты 219.

Хлорацетон 104.

Хлорацетопинокатехин 190, 192.

Хлоргидрат α-β-амилеина 229.

Хлористоводородный ауранин 203.

— бензилморфин 268.

— диацетилморфин 267.

— фенилгидразин 83.

Хлористый ацетил 55, 267, 215.

— бензил 80, 205, 269.

— бензилиден 80.

— бензоил 23, 231.

— бензол 206.

— борнил 234.

— водород 124, 157.

— диазобензол 83.

— диазооксипбензол 178.

— этилен 108.

— этил 145.

Хлоркальциевая трубка 130.

Хлормегил-3,4-диоксифенилкетон 190.

Хлорная известь 154.

Хлорное железо 152.

Хлороформ 154.

— из спирта 153.

— из ацетона 155.

— из хлораля 156.

— электролитически 157.

Хлорпропанон 104.

Хлорсульфоновая кисл. 65, 67, 219.

Хлоруксусная кисл. 77, 190.

о-хлорфенол 85.

Хлор 124.

— гидрат 158, 156.

Хлорэтан 145.

Циннамилкокаин 260, 263.

Цинхонин 287.

Цитварное семя 283.

Четыреххлористый кремний 53, прим. 6.
— углерод 157.

Чернильные орешки 285.

Шоттен-Баумана реакция 28.

Экгонин 260, 261.

— хлористоводородный 26

— метиловый эфир 261, 26

Эпинефрин 193.

Этанамид 54.

Этилацетат 29.

Этилат натрия 31, 76, 269.

Этилбромид 143.

Этилендиамин 109, 258.

— гидрат 110.

Этилиодид 79.

Этилморфин 265.

Этилморфин хлористоводородный 26

Этиловый спирт 115.

Этиловый эфир 147.

— п-нитрофеноле 41.

Этилосерная кисл. 147.

Этилосерноватистокислый натрий 45.

Этилсульфат 67.

Этилтиосульфат 45.

Этилхлорид 14.

Acetonum 118.

Acidum aceticum 116.

— aceticum anhydricum 70.

— acetylosalicylicum 215.

— benzoicum 205.

— camphoricum 242.

— gallicum 286.

— carbolicum 170.

— monochloraceticum 77.

— orthoxybenzoicum 208.

— salicylicum 208.

— spiricum 208.

— tannicum 285.

Aether 147.

Aether aceticus 29.

— bromatus 143.

— chloratus 142.

— sulfuricus 147.

Aethylum bromatum 143.

Alcohol amylicus 118.

— methylicus puriss 113.

Anil 13.

Anilinum 13.

Antifebrinum 200.

Antipyrinum 210.

— sal

Apomorphinum

— hyd

Arbutinum 290.

Benzoylaethyldu

hydrochloric

Benzol ex acid. o

Bismuthum subgallicu

— tribromphenylu

Camphora 238.

— monobromata 241.

Chinolinum 246.

Chloralum hydratum 151.

Chloroformium 154.

Cocainum hydrochloricum 262.

Codeinum 265.

Coffeinum 277.

Dermatolum 217.

Ehrlich-Hata „606“ 183.
Essence de Mirbane 8.

Flores benzoës 205.
Flores Ginea 283.
Formaldehydum solutum 46.

Glycerinum 119.
Guajacolum 174.

Hexamethylenetetraminum 168.

Jodoformium 158.

Methylum aminooxybenzoicum 227.
Morphinum hydrochloricum (muriaticum)
281.

Naphtalinum 123.
Naphtolum 172.
Natrium salicylicum 213.

Nitrobenzid 8.
Nitrobenzolum 8.

Oleum Mirbani 8.
Orthobenzosulfimidum 221.

Phenacetinum 202.
Piperazinum 257.
Pyoctaninum aureum 203.

Saccharinum 221.
Salolum 216.
Salvarsan 183.
Santoninum 283.
Spiritus vini 115.
Sulfonalum 164.

Tanninum 285.
Theerchinolin 247.
Terpinumhydratum 244.

Veronalum 166.



